

BERNARD BOURDONCLE

DIX-SEPT HISTOIRES DE LA CHIMIE



Le char triomphal de l'antimoine

I – LE ROMAN DE L' ATOME

1700 – 1860



Amedeo Avogadro

*La Nature est un temple où de vivants piliers
Laissent parfois sortir de confuses paroles ;
L'homme y passe à travers des forêts de symboles
Qu' il observe avec des regards familiers.*

Charles Baudelaire

Pour comprendre la puissance opérationnelle et prédictive de notre notation chimique moderne (fondée sur les atomes), il faudrait imaginer un lycéen d'aujourd'hui, après une ou peut-être deux années de chimie, qui assisterait, vers 1820, à un débat passionné sur la teneur exacte en soufre de l'acide sulfurique. Il n'y comprendrait rien... Sa réaction : *Pourquoi chercher midi à quatorze heures ? L'acide sulfurique, c'est H_2SO_4 avec $H = 1$, $S = 32$, $O = 16$; ça se sait, donc il suffit de faire une règle de trois !*

Il le sait parce que, lors de sa première leçon de chimie, on lui a appris - non par l'expérience, mais par de belles figures en couleurs - "l'évangile" : la matière est constituée d'atomes¹ indivisi-

¹ Il faut torse le cou à une légende, à part le mot lui-même, l'atome moderne n'a rien à voir avec l'atome de Démocrite.

bles, chacun avec son poids bien fixe, et ces atomes peuvent s'assembler en molécules selon des règles précises qui ressemblent à un langage, le langage des atomes et des molécules.

Mais au moment où naît la chimie rationnelle, aux environs de 1700, le chimiste, lui, n'a pas de jolies figures en couleurs... Il sait faire apparaître beaucoup de choses dans ses cornues ou ses alambics, mais ces "signes" sont aussi mystérieux pour lui que les signes chinois, japonais ou hébreux pour celui qui ne connaît rien à ces écritures. Il est comme Champollion devant les hiéroglyphes, la pierre de Rosette en moins...

Comment, en à peine plus d'un siècle, le mystère a-t-il été percé ? Pourquoi a-t-il fallu attendre encore plus d'un demi-siècle avant d'utiliser cette incroyable découverte ? Ce sont les questions auxquelles je vais tenter de répondre. Pour cela je n'ai recherché aucune prétention scientifique ; je ne suis même pas sûr d'avoir toujours suivi la pure et stricte vérité, car en écrivant ces quelques lignes, je m'immérais plus à ce qui s'était passé alors dans les têtes que dans les éprouvettes... Seuls deux passages m'ont obligé à faire un peu de théorie :

- ❖ l'exposé sur les équivalents², qui sera très bref pour deux raisons : primo j'ai bien peur que le sujet n'impatiente vite le lecteur ; secundo j'avoue (à ma honte) que je n'ai jamais pu travailler plus de dix minutes avec les équivalents, qu'ils soient de Wenzel ou du diable, sans recourir au cachet d'aspirine.
- ❖ les conséquences théoriques de l'hypothèse d'Avogadro, mais sur un petit exemple très simple.

Enfin, pour plus de clarté et chaque fois que cela sera possible sans biaiser l'histoire, j'emploierai nos termes modernes d'*atome* et de *molécule*, ainsi que la notation également moderne qui, nous le verrons, est celle de Cannizzaro, en mettant les nombres d'atomes en indice et non en exposant³.

1 - ESSOR DE LA CHIMIE : STAHL

Sans doute au premier abord, les théories nous semblent fragiles et l'histoire de la science nous prouve qu'elles sont éphémères ; elles ne meurent pas tout entières pourtant, et de chacune d'elles il reste quelque chose.

Henri Poincaré

S'il fallait choisir un seul mot pour distinguer l'alchimie de la chimie, ce mot serait *transmutation*. L'alchimiste sait, par exemple, calciner le *vif-argent* (le mercure) et il obtient ainsi des paillettes ou paillettes rouges. Mais ces paillettes, qui n'ont plus aucune des propriétés du mercure

² Il s'agit uniquement des équivalents-poids du 19^{ème} siècle.

³ Pour la compréhension des élèves, certaines lois chimiques des 18^{ème} et 19^{ème} siècles ont été réécrites "à reculons" en se référant aux notions actuelles d'*atome* et de *molécule*. Or ces notions n'ont été dégagées clairement que vers 1860 au plus tôt. Il s'agit donc d'un véritable anachronisme qui complique encore le défi d'un "retour vers le passé" et de son expression historiquement correcte. Tel est notamment le cas de la loi d'Avogadro. Pour fixer les idées, disons que dès 1860 les partisans de la théorie atomique admettaient que :

- l'atome représente la plus petite quantité d'un corps simple pouvant exister en combinaison ;
- la molécule est la plus petite quantité d'un corps simple ou composé pouvant exister à l'état libre.

initial, sont pour lui, fondamentalement, autre chose que du mercure : il y a eu transmutation. De même, en chauffant une "terre" soigneusement choisie et extraite avec du charbon de bois incandescent, on obtient du fer. Le charbon de bois a transmuté la "terre" en fer. Avec de telles idées on pouvait se demander en effet si l'on ne trouverait pas un jour une terre (ou une pierre) capable de transmuter le plomb en or.

- ❖ L'alchimie nous a laissé la connaissance de produits tels que des acides, des alcalis, des métaux, mais aussi et surtout ses instruments : le fourneau, la cornue, l'alambic, le mortier, le bain-marie⁴, le bécher.
- ❖ Par sa doctrine profondément originale, Georg Stahl (1660-1734) va se démarquer presque totalement de l'alchimie. C'est un médecin, le médecin officiel de la cour de Prusse, donc un personnage important qui, outre la médecine, s'intéresse aussi à la biologie et à ce qu'il faut bien appeler maintenant la chimie. Il est impossible d'exposer ici l'ensemble de la doctrine chimique de Stahl tant elle est complexe. Mais il est indispensable d'en citer les points qui vont concourir à la réflexion vers l'hypothèse atomique :
- ❖ Sa rupture avec l'alchimie est profonde. Selon lui, ce que l'on observe en chimie, ce n'est pas une transmutation, c'est un mélange, mais un mélange très singulier, une mixtion, qui donne des mixtes, et dans ces mixtes, unis d'une façon solide et particulière, se trouvent les ingrédients du départ. A notre époque, cette vision des choses fait grincer les dents des puristes. D'autres (dont je suis) se disent : pas mal vu, quand même !
- ❖ Les corps combustibles contiennent du phlogistique qui se dégage sous l'effet de la chaleur. C'est le phlogistique et lui seul qui est à l'origine des flammes et de la chaleur produite lors des combustions.
- ❖ Enfin, et c'est capital, il considère que la calcination des métaux est une combustion. Ainsi les particules rouges dont on a parlé tout à l'heure ne sont plus "autre chose" que du mercure, c'est du mercure déphlogistiqué.

Cette dernière hypothèse sera particulièrement riche de conséquences. Lavoisier, par exemple, reconnaîtra le mérite de Stahl pour l'avoir formulée. Dès le début on a fait observer à Stahl qu'il était tout de même curieux que le métal déphlogistiqué soit plus lourd que le métal initial. Mais cette objection n'a pas paru beaucoup le troubler : selon lui le phlogistique est tellement léger qu'il rend aussi plus léger le métal avec lequel il est uni... hum !

La rupture produite par Stahl se fait aussi dans les mentalités. On ne proclame plus : "*Aristote a dit...*", "*Marie la Juive a écrit...*", "*la Table d'Émeraude d'Hermès Trismégiste nous enseigne que...*". Stahl propose une théorie qui lui est propre et recherche une cohérence susceptible d'emporter la conviction. Par ailleurs on peut être certain -c'est dans la nature humaine- que tout le monde ne va pas être d'accord avec lui pour l'éternité... Mais pour le contredire, il faudra avancer des arguments plus convaincants que les siens.

Le progrès est en marche...

⁴ De Marie la Juive qui, par ses écrits, perpétua au Moyen Âge la tradition alchimique d'Alexandrie.

2 – LAVOISIER : REFAIRE LA VÉRITÉ

Lorsque le débiteur de ces imperturbables assertions descend de la tribune et va s'asseoir impassible à sa place, vous le suivez du regard, suspendu que vous êtes entre une espèce d'épouvante et une sorte d'admiration ; vous ne savez si cet homme n'a point reçu de la nature une autorité telle qu'il a le pouvoir de refaire ou d'anéantir la vérité.

François-René de Chateaubriand

Le succès des thèses de Stahl fait de la chimie une science reconnue, enseignée, ayant son corps de doctrines, même si le chimiste n'a pas encore bonne presse : il vit dans la crasse, les fumées, les mauvaises odeurs ; c'est un homme qui travaille, qui se salit les mains, contrairement aux beaux docteurs en robe⁵.

Au 18^{ème} siècle, à Paris, un disciple de Stahl, Rouelle, donne des cours de chimie qui tiennent plus de la réunion mondaine à vocation scientifique que de la Faculté des Sciences. Parmi ses auditeurs on note Diderot, Venel (qui participera à l'Encyclopédie), mais aussi Turgot et... Lavoisier⁶.

Comme il fallait s'y attendre, les thèses de Stahl ne font pas l'unanimité. Le phlogistique apparaît bientôt comme un article de foi. Il y a les croyants -les plus nombreux- et les mécréants. Lavoisier appartient à la seconde catégorie. Mais c'est un mécréant particulièrement opiniâtre et coriace qui ne se contente pas de se tapoter le menton d'un air dubitatif. Dans sa bataille contre le phlogistique il va utiliser une arme redoutable : la balance. Or à la fin du 18^{ème} siècle, et déjà depuis longtemps, la pesée représente la mesure la plus précise de la physique. Les physiciens et les chimistes de ce temps utilisent le même instrument -le trebuchet- que celui fabriqué avec soin pour peser l'or, les monnaies⁷, les pierres précieuses, toutes choses avec lesquelles on ne badine pas.

Au cours d'une série d'expériences décisives réalisées à partir de 1777 Lavoisier montre que :

- ❖ le mercure, par calcination, réagit avec une partie, et une partie seulement, de l'air, partie qu'il appelle oxygène⁸ ;
- ❖ l'autre partie de l'air (environ les 4/5) ne peut ni réagir avec le mercure, ni entretenir la vie animale. Il l'appellera pour cette raison azote (a-zoo).

Mais surtout il fait à cette occasion une découverte fondamentale qui sera toujours vérifiée par l'expérience : la masse totale des réactifs engagés dans la réaction est égale à la masse totale des produits formés.

⁵ Il aura sa revanche au 19^{ème} siècle...

⁶ On connaît l'enseignement de Rouelle par les notes prises par Diderot.

⁷ Il nous en est resté l'expression : "des espèces sonnantes et trébuchantes".

⁸ L'oxygène, en tant qu'air déphlogistiqué, avait été découvert en 1774 par Priestley.

Nouveauté inouïe : personne n'avait encore eu le culot de prétendre qu'après avoir brûlé, un gros tas de bois dont il ne reste que quelques cendres avait donné un poids de produits bien supérieur à celui du bûcher initial⁹.

Pour une loi générale, c'était une loi générale : vous faites réagir tout avec n'importe quoi (pourvu que ça réagisse), la masse totale des produits formés sera TOUJOURS égale à la masse totale des réactifs engagés dans la réaction.

Le conte de fée que l'on nous raconte sur Lavoisier (surtout en France) voudrait que sa découverte fût accueillie dans l'enthousiasme général. Il n'en fut rien. Elle fut acceptée par la plupart dans la résignation, parce que les faits sont les faits et qu'on n'y peut rien... Beaucoup se lamentaient même à l'annonce des résultats, à l'instar du chimiste Macquer : "Monsieur Lavoisier m'effrayait depuis longtemps par une grande découverte qu'il réservait in petto, et qui n'allait pas moins qu'à renverser de fond en comble toute la théorie du phlogistique ou feu combiné : son air de confiance me faisait mourir de peur. Où en aurions-nous été avec notre vieille Chymie s'il avait fallu rebâtir un édifice tout différent. Pour moi, je vous avoue que j'aurais abandonné la partie."

Macquer se fera une raison en pensant qu'entre le phlogistique et l'oxygène la rupture n'est pas totale et qu'un compromis peut encore être trouvé. Il y eut aussi des réactions plus violentes : en Allemagne Lavoisier fut brûlé en effigie¹⁰. Mais Lavoisier eut aussi (et beaucoup) d'admirateurs inconditionnels, parmi lesquels il faut citer le chimiste dijonnais Guyton de Morveau, mais aussi Berthollet et Fourcroy, qui travaillèrent à en finir avec le galimatias incompréhensible au commun des mortels de la chimie du 18^{ème} siècle, en introduisant, pour nommer les corps, des termes cohérents avec leur composition et leurs propriétés chimiques.

Pour la première fois résonnent ces termes si agréables aux oreilles du chimiste moderne : acide sulfurique, acide sulfureux, sulfates, sulfures, sulfites, et tant d'autres.

Exit l'air déphlogistiqué, place à l'oxygène,

Exit l'esprit de sel, place à l'acide chlorhydrique,

Exit l'eau forte, place à l'acide nitrique,

Exit le sel mirabile, place au sulfate de sodium...etc...

3 - L'ATOME D'AVOGADRO

Aussi quand il se présente à nous quelque doctrine nouvelle, nous avons grande occasion de nous en défier et de considérer qu'avant qu'elle fût produite, sa contraire était en vogue, et, comme elle a été renversée par cette-ci, il pourra naître à l'avenir une tierce invention qui choquera de même la seconde.

Michel de Montaigne

⁹ Compte tenu de l'oxygène consommé.

¹⁰ Arrêté en 1793 sur ordre de la Convention, Antoine Laurent de Lavoisier mourut guillotiné le 8 mai 1794 comme ci-devant fermier général. La chute de Robespierre, qui mit fin à la Terreur, l'aurait sans doute sauvé, mais elle n'eut lieu qu'en juillet 1794. Lagrange dira : « Il ne leur a fallu qu'un moment pour faire tomber cette tête et cent années, peut-être, ne suffiraient pas pour en reproduire une semblable ». L'astronome Joseph Lalande s'est montré encore plus sévère : « Un homme aussi rare, aussi extraordinaire que Lavoisier aurait dû être respecté par les hommes les moins instruits et les plus méchants ; il fallait que le pouvoir fût tombé entre les mains d'une bête féroce. »

Lavoisier ayant ouvert la voie avec son trébuchet et ses éprouvettes à gaz, on n'allait pas s'arrêter en si bon chemin. Pour ce qui concerne la marche vers l'atome, les grandes dates tombent coup sur coup : 1806, 1807, 1809, 1811.

Au cours des années 1802-1806, Joseph Proust (1754-1826) observe que les corps se combinent en poids dans des proportions simples. Par exemple 1g d'hydrogène avec 8g d'oxygène, ou 2g avec 16g, mais jamais autrement pour obtenir de l'eau. C'est la *loi des proportions définies*, capitale pour l'histoire de la chimie, mais qui n'a plus d'intérêt pratique aujourd'hui. Berthollet, qui voit la réaction chimique comme une combinaison progressive et équilibrée¹¹, entame une assez vive et longue polémique avec Proust à ce sujet.

A partir de 1804, Dalton, séduit, lui, par la loi des proportions définies, complète les observations de Proust en remarquant que lorsque deux corps se combinent pour donner plusieurs composés, il y a toujours un rapport simple entre un même poids de l'un de ces corps avec les divers poids de l'autre qui conduisent à ces composés. Par exemple 14g d'azote peuvent se combiner avec 8g, 16g, 24g, 32g ou 40g d'oxygène. Or 8, 16, 24, 32 et 40 sont dans des rapports simples. C'est la *loi des proportions multiples*.

Mais Dalton va beaucoup plus loin que Proust dans ses hypothèses. Il suppose que sa loi et celle de son devancier traduisent le fait que les corps ne s'engagent dans des réactions que par des quantités discrètes, extrêmement petites, et que ces quantités sont des atomes. En 1807 il publie sa théorie atomique et propose une notation basée sur les atomes. Mais cette notation est très approximative. Traduite en symboles modernes, il écrit par exemple l'eau HO et le méthane CH. Reconnaissons-lui son grand mérite : il est le premier à ouvrir véritablement la bonne voie.

En 1809, le français Gay-Lussac fait observer que, dans les mêmes conditions de température et de pression, les gaz, lorsqu'ils se combinent, le font dans des rapports simples (on va finir par croire que c'est une manie de la chimie). Par exemple :

- 1 volume de chlore avec 1 d'hydrogène
- 1 volume d'oxygène avec 2 d'hydrogène
- 1 volume d'azote avec 3 d'hydrogène

Pour l'immense majorité des chimistes de l'époque, la théorie atomique de Dalton est une vaste fumisterie qui ne repose sur aucune réalité, et pour cause, puisque personne n'a jamais vu ces fameux atomes, ni même pu les dénombrer.

Or un chimiste italien, Amedeo Avogadro, non par un appareil d'optique qu'il est bien incapable de construire, mais par une hypothèse dont la hardiesse laisse pantois, va se permettre de compter les atomes dans les molécules¹². Ceci est d'autant plus méritoire que ni la notion d'atome, ni la notion de molécule ne sont alors clairement définies. Avogadro pensait que les éléments - tels l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore - existaient à l'état d'atomes, alors que les corps composés étaient des associations d'atomes (comme nos molécules actuelles).

Depuis longtemps l'attention d'Avogadro était attirée par les propriétés bizarres des gaz en général. Ils occupent tous tout le volume qu'on leur offre, ils se comportent tous de la même façon vis à vis de la pression et de la température. D'où vient donc cette curieuse similitude ? Mais

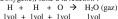
¹¹ Berthollet a conçu cette idée originale de la combinaison chimique lors de l'expédition de Bonaparte en Egypte (1798), en observant un lac salé dont les bords étaient encroûtés de soude (en fait du carbonate de sodium).

¹² Cette hypothèse sera reformulée par Ampère en 1814.

quand il prend connaissance de la loi de Gay-Lussac, pour lui, c'est le déclic : si les gaz ont ces propriétés surprenantes, c'est qu'ils sont constitués de particules infiniment petites (atomes ou molécules) et que dans les mêmes conditions, un même volume de gaz, QUEL QUE SOIT CE GAZ, contient le même nombre de particules. Si c'est vrai, les conséquences sont effarantes. Pour vous les faire sentir, j'ai besoin d'un peu de votre attention. Vous êtes prêts ? C'est parti :

Avogadro prend pour référence le poids d'un atome d'hydrogène, le gaz le plus léger connu. Il écrit donc $H = 1$. Notez que ce n'est ni plus idiot, ni plus arbitraire que de prendre 1 litre d'eau = 1 kilogramme. Puis il compare la densité des autres gaz par rapport à la densité de l'hydrogène¹³. Par exemple, dans les mêmes conditions, l'oxygène est 16 fois plus dense que l'hydrogène. Avec son hypothèse si $H = 1$, il faut donc que $O = 16$.

De plus on sait, comme l'a confirmé Gay-Lussac, que 1 volume d'oxygène se combine avec 2 volumes d'hydrogène pour donner de l'eau. Toujours d'après son hypothèse, l'eau s'écrit donc H_2O (2 atomes d'hydrogène, 1 d'oxygène), suite à la réaction :

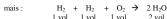
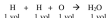


Mais là, 1^{er} hic : 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène ne donnent pas 1 volume de vapeur d'eau, mais 2 volumes (l'expérience dixit).

Par ailleurs, comme $H = 1$ et $O = 16$, on doit obtenir $H_2O = 18$, donc une vapeur 18 fois plus lourde que l'hydrogène ;

Mais là, 2^{ème} hic : la vapeur d'eau est seulement 9 fois plus lourde que l'hydrogène (l'expérience dixit).

Alors Avogadro, qui n'est pas à court d'idées, va supposer que les gaz qu'il manipule, ne se présentent pas sous forme atomique, mais sous forme de combinaisons comportant 2 atomes identiques. Il ne faut donc pas écrire H , O , N , mais H_2 , O_2 , N_2 . Pour les comparaisons entre éléments, cela ne change rien. La molécule d'oxygène reste 16 fois plus lourde que celle d'hydrogène, et l'atome d'hydrogène 16 fois plus léger que celui d'oxygène. Mais pour la cohérence avec l'expérience, cela change tout. Il ne faut plus écrire :



done, résolu, le 1^{er} hic...

Par ailleurs H_2O (18) est bien 9 fois plus lourd que H_2 (2)
done, résolu, le 2^{ème} hic.

Et l'on peut continuer... En croisant analyse élémentaire et densité gazeuse, on peut par exemple résoudre les cas, bien embarrassants, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène. Ce sont des corps gazeux, constitués de carbone et d'hydrogène, qui brûlent dans l'oxygène en ne donnant que du gaz carbonique et de l'eau, ce qui simplifie à l'extrême l'analyse élémentaire. En appliquant l'hypothèse d'Avogadro on trouve respectivement CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 avec $C = 12$ (que l'on peut trouver aussi à partir du gaz carbonique).

¹³ En fait, moyennant une règle de trois, il suffit de mesurer les densités par rapport à l'air. Notons au passage qu'il n'est pas aberrant, a priori, de supposer les gaz mono-atomiques, puisque c'est effectivement le cas des gaz rares.

On a l'impression que les formules moléculaires sont dans une pelote de ficelle dont on tient un bout. Il suffit de tirer.

Il suffit, à un détail près : c'est qu'à cette époque la plupart des chimistes frémissent rien qu'à l'idée de s'engager dans une telle voie.

Au fur et à mesure qu'il prend connaissance des "trouvailles" d'Avogadro, Berthollet - qui ne supporte déjà pas les proportions définies et n'a pas achevé de vider sa querelle avec Proust à ce sujet - est sur des charbons ardents. Il n'est pas le seul, loin de là.

Mais quand arrive la nouvelle qu'Avogadro considère les gaz simples comme bi-atomiques et qu'il écrit par exemple H_2 , O_2 , N_2 , alors là, non, trop, c'est trop. La goutte d'eau, c'est le cas de le dire, fait déborder le vase. On veut bien tout avaler, mais tout a des limites ! Qu'on essaie de nous faire croire que l'eau est formée de particules dans lesquelles il y a deux particules d'hydrogène, passe encore ; mais dire que dans l'hydrogène gazeux ces mêmes particules sont associées chimiquement deux par deux, de qui se moque-t-on ? C'est l'affinité qui préside aux associations chimiques, il y a des tables pour cela. L'affinité est fondée sur une différence : c'est pour cela que les acides réagissent avec les bases et les éléments électro-négatifs avec les électro-positifs. Quelle affinité un atome d'hydrogène, si tant est qu'il existe, peut-il bien avoir avec un autre atome d'hydrogène strictement identique ?

Malheureusement pour lui, la belle construction d'Avogadro est comme un géant aux pieds d'argile car elle ne repose que sur une hypothèse. Lavoisier a toujours pu clouer le bec à ses contradicteurs en leur disant : *"Prenez votre balance et voyez vous-même"*. Avogadro ne le pourra jamais. En conséquence, il ne trouvera que peu de soutien : chez Dumas (dans un premier temps), davantage chez Berzelius, mais ce dernier, en raison de son attachement à la théorie dipolaire de la liaison chimique, n'admettra jamais que les molécules gazeuses puissent être diatomiques. Avogadro mourra en 1856 sans voir son génie reconnu.

Pour être complet, il faut ajouter qu'en ce début du 19^{ème} siècle les préoccupations théoriques sont au second plan car la chimie appliquée est triomphante. *"Tous les jours, c'était quelque prodige"*. Aujourd'hui on ne peut imaginer tout ce qu'elle a apporté en quelques années, comment elle a bouleversé la vie, y compris celle des plus pauvres, et dans le bon sens¹⁴. Si l'on voulait analyser et rassembler les conséquences directes des inventions chimiques du début du 19^{ème} siècle sur l'industrie moderne, il faudrait presque une bibliothèque. Contentons nous de regarder et de méditer sur ce qui, dans nos propres maisons nous vient droit de cette époque : la soude caustique, pour déboucher les évier, l'acide chlorhydrique, pour détartrer, l'eau oxygénée, pour soigner les bobos, le savon de Marseille, la glycérine, les bougies stéariques, les allumettes, sans oublier l'incroyable eau de javel, œuvre de Berthollet, qui mériterait à elle seule un ouvrage à sa gloire.

Le statut social des chimistes a suivi le mouvement. Il serait fastidieux de citer toutes les gratifications tous les honneurs, toutes les dignités qui pleuvent sur eux. Deux cas permettent de saisir le chemin parcouru depuis le siècle précédent : Berthollet anobli par Napoléon, avec le titre de comte, fait assez rare pour un civil ; Gay-Lussac, élevé au rang de Pair de France par Louis-Philippe ; Alors, l'atome...

¹⁴ Certains ont même affirmé que le blanchiment des toiles par le chlore et l'eau de javel avait permis au peuple de manger plus de viande en libérant d'importantes surfaces de prairies jusque là réservées à cet usage.

4 - LE MORT RÉCALCITRANT

L'art de l'investigation scientifique est la pierre angulaire de toutes les sciences expérimentales. Si les faits qui servent de base au raisonnement sont mal établis ou erronés, tout s'écroulera ou tout deviendra faux ; et c'est ainsi que, le plus souvent, les erreurs dans les théories scientifiques ont pour origine des erreurs de faits.

Claude Bernard

Lorsque Avogadro émet son hypothèse, il n'arrive pas sur un terrain vierge ou, comme on dit maintenant, en champ libre. Dès la fin du 18^{ème} siècle, pour utiliser de façon pratique la loi pondérale et quantitative de Lavoisier (et non pour en rendre compte), les chimistes se mettent à définir des équivalents-poids, unités supposées commodées, issues de la seule expérience, mais qui de ce fait même atteindront vite leur limite car elles ne présupposent aucune théorie générale de la structure de la matière.

Le fossé qui se creuse entre les atomistes (minoritaires) et les équivalentistes (majoritaires) est donc fondamental : c'est celui qui sépare les rêveurs des pragmatiques, et ces derniers seront impitoyables.

Dès 1825 l'atome est moribond, l'œuvre d'Avogadro méprisée, voire oubliée. En 1836, en conclusion d'une conférence prononcée au Collège de France, Dumas, celui-là même qui avait au début soutenu Avogadro, constate et approuve le décès :

« Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. L'expérience à la main, vous trouverez les équivalents de Wenzel, les équivalents de Mitscherlich, mais vous chercherez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science... »

"Si j'en étais le maître" n'est pas seulement une figure de style pour Dumas : l'année suivante, il exile à Bordeaux son élève Laurent, coupable d'avoir développé une théorie sur les radicaux¹⁵ qui risque de rouvrir la voie à l'hypothèse atomique. Le proscrire sera même privé de laboratoire pour l'empêcher de nuire.

Que sont ces équivalents prônés par Dumas ? D'abord ce sont les poids des éléments capables de se combiner à 1 g d'hydrogène ou de déplacer 1 g d'hydrogène d'une autre combinaison ; puis, pour trouver les équivalents-poids des composés, on opère par association. Ainsi, 1g d'hydrogène peut se combiner avec :

8g d'oxygène donc O = 8

35,5g de chlore donc Cl = 35,5

Par association, l'eau se note HO (1g d'hydrogène, 8g d'oxygène) et son équivalent-poids est 9. Cela peut paraître simple, mais poursuivons. Le sodium peut déplacer l'hydrogène de l'eau en

¹⁵ Théorie exacte, aujourd'hui reconnue et utilisée

domant de la soude. Or 23g de sodium déplacent 1g d'hydrogène. On écrit donc $\text{Na} = 23$. Mais comme on a écrit l'eau HO , la tentation est trop forte pour ne pas poursuivre en écrivant :



et de prendre, donc, pour formule de la soude NaO . Or, en toute rigueur, NaO représente 31g d'oxyde de sodium (une demi-mole de notre Na_2O). Il y a donc déjà là une erreur de nomenclature : on confond l'oxyde et l'hydroxyde, péché véniel à l'époque...

Plus grave, la formulation NaO ne peut pas rendre compte, - et pour cause ! - de l'ensemble des propriétés chimiques de l'hydroxyde. Alors, lorsque le besoin s'en fait sentir, un équivalent-poids d'eau, surgi d'on ne sait où, vient s'accoler à NaO . Dans ces conditions la soude s'écrit aussi NaO.HO , ce qui correspond de loin à notre NaOH , mais laisse la désastreuse impression que 9g d'eau peuvent cohabiter avec 31g d'oxyde de sodium sans réagir.

Encore avons-nous choisi le cas ultrasimple de la soude ; le carbonate de calcium (notre actuel CaCO_3), lui, doit s'écrire $2\text{CaO.C}_2\text{O}_3$ en précisant que le 2 initial ne concerne que CaO . Même un non initié peut comprendre la difficulté d'utiliser un tel "équivalent" dans des équations chimiques.

Comment peut-on en arriver là ? Tout simplement en confondant l'objet avec la valeur qui le mesure. Reprenons dès le début : on constate expérimentalement que 1g d'hydrogène réagit avec 8g d'oxygène pour donner 9g d'eau. Très bien. On décide, par convention, de noter ce résultat $\text{HO} = 9\text{g}$. Parfait, une convention n'engage à rien ; disons que HO est une façon originale d'écrire 9g, tout en précisant que $1 + 8 = 9$, ce qui n'est pas un scoop. Mais embarquer HO dans des équations chimiques en tant qu'eau, c'est une erreur de fait. L'eau n'est pas HO , de même qu'un homme qui mesure 1m80 n'est pas 1m80...

Lorsque le chimiste de 1840, après avoir constaté expérimentalement que 23g de sodium déplacent 1g d'hydrogène de l'eau écrit :



il a mathématiquement raison s'il veut dire par là que :



mais chimiquement parlant, il délire ; et s'il délire c'est qu'il n'a aucun garde-fou lui permettant de séparer l'exactitude du n'importe quoi.

Imaginons de nos jours un jeune chimiste, très novice et un peu distrait, qui après la même constatation expérimentale écrirait :



il s'apercevrait vite qu'il obtient ainsi 2g, et non 1, d'hydrogène et que la seule façon de rendre compte correctement de l'expérience est d'écrire :



Pour monter d'un cran dans le raisonnement, il faut bien comprendre qu'une équation chimique est toujours un discours EXPLICATIF d'une réalité expérimentale. Or ce discours, qui concerne la transformation de la matière, ne peut faire l'économie d'une théorie cohérente de la constitution de la matière. Et ce n'est pas là une fantaisie propre à la chimie : on peut aussi observer

depuis la terre les mouvements des planètes, mais un discours EXPLICATIF de ces mouvements ne peut faire l'économie de la théorie de Newton sur la gravitation universelle¹⁶.

Malgré tout, tant que l'on ne quitte pas le domaine de la chimie minérale on peut, moyennant quelques béquilles et autres prothèses, faire "marcher" les équivalents. Mais en abordant la chimie organique, tout se complique. *"L'expérience à la main"*, comme le dit si bien Dumas, quel est l'équivalent-poids de l'alcool ordinaire ? Et que penser de la bande des quatre : méthane, éthane, éthylène, acétylène ? Selon que l'on prend l'un ou l'autre, l'équivalent-poids du carbone, supposé constant, sera 3, ou 4, ou 6, ou 12 ; en attendant le propane qui permet de proposer 4,5 et le butane 4,8..... Le choix est ouvert et l'imagination explose : chaque école y va de sa petite idée, et donc de sa petite formule. Dans le courant des années 50, chaque formule finit par désigner plusieurs composés. Pire, un même et seul composé est défini - si l'on peut dire - par plusieurs formules. La palme revient tout de même à l'acide acétique (une espèce chimique relativement simple, (CH_3CO_2H)), mais qui, selon que l'on est ici ou là, selon que Pierre, Paul ou Jacques tient la plume, a l'honneur de pouvoir être écrit de 19 façons différentes !

Chassé de la chimie officielle, l'atome se vengeait. Quatre-vingts ans après les expériences mémorables de Lavoisier et les efforts de Guyton de Moeveau, la nomenclature et surtout la notation étaient devenues une jungle inextricable...

5 - CANNIZZARO: L'INCONTOURNABLE ATOME

L'accord avec l'expérience est, pour une théorie physique, l'unique critérium de vérité.

Pierre Duhem

En 1860 la cacophonie était telle que Kékulé¹⁷, un jeune chimiste allemand, mais déjà de renommée internationale, prit une mesure radicale : réunir le premier Congrès International de Chimie avec un objectif prioritaire : se mettre d'accord une fois pour toutes sur la notation. Il était évident que ces trois jours passés à Karlsruhe resteraient dans l'histoire de la chimie comme le Congrès de Kékulé ; ce fut celui de Cannizzaro.

Stanislao Cannizzaro est un chimiste italien de 34 ans¹⁸. Il vient de s'illustrer sur les définitions de la molécule et du nombre d'Avogadro. Autant dire que c'est un atomiste convaincu. Mais il sait qu'entre les atomistes et les équivalentistes le fossé est tel qu'il ne sera pas comblé en trois jours...

Aussi, avec beaucoup d'intelligence, beaucoup de diplomatie, beaucoup de conviction, il prêche l'aspect concret, le côté opérationnel des choses. Il démontre que si l'on veut une notation qui rende compte des phénomènes expérimentaux, que chacun puisse comprendre et utiliser, il faut

¹⁶ Du point de vue pédagogique (mais non historique) l'enseignement moderne de la chimie a donc parfaitement raison d'obliger, avant d'aborder la question "Comment se transforme la matière ?", de répondre à celle-ci : "Qu'est ce que la matière ?"

¹⁷ Kékulé est célèbre auprès de tous les chimistes grâce à sa formule du benzène.

¹⁸ Cannizzaro qui a joué un rôle essentiel dans l'avènement de la chimie moderne n'est plus guère connu que par la réaction qui porte son nom. Elle permet, à partir d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène en alpha de la fonction, de préparer un mélange d'alcool et d'acide correspondants.

se ranger à celle qu'il expose, celle issue des travaux de son compatriote Avogadro, même si sa théorie atomique laisse encore perplexe¹⁹.

Malgré cela le congrès de Karlsruhe se termine sur un échec en demi-teinte. Pourtant cet échec n'est qu'apparent. Le plaidoyer de Cannizzaro a laissé une impression profonde et durable.

En congrès les déclarations fracassantes, les professions de foi abruptes, les jolis mouvements de menton à la tribune sont une chose. Revenu dans le calme de son laboratoire, on "descend en soi-même", selon l'expression si juste de Comelle. Et les doutes s'installent : "suis-je sûr d'avoir raison ? ", "que vont devenir mes travaux si seule une poignée d'initiés les comprend ? ", "se ranger à la seule solution possible, est-ce se renier ou faire preuve de sagesse ?" ...

De plus, à partir de 1860, l'évolution même de la chimie semble donner raison à l'atome. C'est l'époque où se répand partout la notion de valence des éléments, découverte en 1853 par Frankland ; Kékulé a établi la tétravalence du carbone dès 1857, ce qui a pour conséquence de remettre la chimie organique, longtemps égarée, sur la bonne voie..... la barque équivalentiste fait eau de toutes parts. Pour la couler plus vite, les atomistes vont jusqu'à sortir des placards les travaux d'une paire inséparable de chimistes français, Dulong et Petit (cela ne s'invente pas et fait depuis 150 ans la joie des amphes) qui, au début du siècle, ont mesuré les chaleurs spécifiques d'un nombre impressionnant de composés solides. Or, à chaque fois, si l'on retient la formule moléculaire proposée par Cannizzaro, on trouve une valeur voisine de 6 calories par atome-gramme représenté dans la formule, ce qui renforce le camp des atomistes. Même le langage trahit le triomphalisme, pour ne pas dire l'arrogance de ces derniers : ils ne parlent plus d'hypothèse, mais de LOI d'Avogadro. Elle est loin l'année 1836 où, terrés dans leur coin, ils se faisaient sermonner par Dumas !

Le mouvement s'amplifie et s'auto-entretient : l'un entraînant l'autre, chacun se met à écrire du Cannizzaro. Les irréductibles disent, pour s'excuser, que s'ils écrivent - par exemple - H_2O et non HO, c'est pour simplifier, pour faire que tout le monde comprenne. Mais, précisément, tout le monde ou presque a compris. Si l'on écrit H_2O , c'est bien sûr, parce que dans les équations l'eau "compte" pour 18g, mais aussi et surtout parce que l'eau est constituée de molécules, et que ces molécules sont chimiquement formées de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Personne n'est dupe : écrire H_2O , ce n'est pas habiller de neuf l'équivalent HO, c'est faire acte d'allégeance à la théorie atomique.

Le coup de grâce va venir des gouvernements eux-mêmes, qui ont annexé l'instruction publique dans la sphère de leurs compétences et sont las des combats d'arrière-garde, préjudiciables à la cohérence de l'enseignement : les équivalents sont priés de déguerpir des manuels scolaires et de céder la place aux atomes et aux molécules. Il a dû y avoir pour certains des rentrées universitaires bien pénibles...²⁰

Plus tard, on déterminera de façon exacte²¹ combien il faut réunir d'atomes d'hydrogène pour obtenir 1g et l'on trouvera $6,02 \cdot 10^{23}$. Cette constante, l'une des plus importantes de la chimie-

¹⁹ Inutile de présenter la notation proposée par Cannizzaro, c'est la nôtre à un détail près : il met les nombres d'atomes en exposant et non en indice.

²⁰ En ce qui concerne la France, je n'ai pas pu retrouver la date exacte de cette révolution culturelle. Je sais seulement par un ouvrage de Lugol (1902) qu'elle est antérieure à 1893.

²¹ Jean Perrin en 1908. Pour les non-mathématiciens : $6,02 \cdot 10^{23}$ signifie 602 suivi de 21 zéros.

physique, s'appelle *nombre d'Avogadro* en hommage au service immense que le grand chimiste italien a rendu à la science ; il a contribué dans une large mesure à donner un sens à la prémonition de Lavoisier : "Peut-être un jour la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes."

Dès le départ j'ai limité mon propos aux années 1700-1860, ce qui ne veut pas dire qu'après 1860 il n'y aura plus de grandes dates pour la chimie, bien au contraire ! A commencer par 1869 avec la classification périodique de Mendeleïev. Mais dès 1860 l'atome a partie gagnée : il connaîtra encore des péripéties et des difficultés, mais rien ne peut plus l'arrêter dans sa marche.



Laboratoire de Lavoisier

A L'AUBE DE LA CHIMIE



Quelque diversité d'herbes qu'il y ait, sont s'enveloppe sous le nom de salade.

Michel de Montaigne

Depuis la nuit des temps, les hommes sont confrontés à la transformation de la matière : les cadavres pourrissent, le bois brûle en donnant chaleur et flammes, les jus sucrés fermentent, les pierres calcaires (de calcinables) peuvent par le feu être transformées en chaux, les métaux s'altèrent, les huiles rancissent.... Mais, sur le plan de la compréhension immédiate, la chimie subit un handicap terrible par rapport à la physique. Bien sûr, nous baignons dans un monde chimique, mais nous ne le ressentons pas dans notre corps. Il en va tout autrement du domaine physique : marcher, soulever un poids, fendre du bois, lancer une pierre, tirer une charrette, courir, sont des expériences familières et s'appellent bien à raison des exercices physiques. Pourtant

et en même temps, notre hémoglobine fixe plus d'oxygène, nos muscles "brûlent" des sucres et produisent de l'urée, nous exhalons du gaz carbonique et de l'eau, et aucun joggeur n'oserait dire qu'il fait un exercice chimique.

Lorsque 240 ans avant J.C. on pose la question à un physicien (Archimède de préférence) de savoir pourquoi les bateaux, même très lourds, flottent, il répond :

« tout corps plongé dans un liquide reçoit de celui-ci une poussée verticale, dirigée de bas en haut et égale à la masse du volume du liquide déplacé »

Mais si à la même époque, vous demandiez pourquoi le marbre, lorsqu'on le chauffe, donne de la chaux... mystère !

Il est d'ailleurs bien significatif qu'Archimède ait découvert son principe par une sensation de son propre corps alors qu'il flottait dans son bain.

Pendant très longtemps, jusqu'au début du 18^e siècle, la chimie va vivre écartelée entre une surabondance de phénomènes et une indigence de concepts explicatifs cohérents avec les faits. On va voir durant des siècles cohabiter deux chimistes :

- L'un praticien, lent et progressif, qui obtient de réels et palpables succès industriels,
- L'autre théoricien, un peu trop pressé, qui se distingue par ses échecs et se drapé dans sa dignité pour mieux mépriser ceux qui ne partagent pas ses flumeuses conceptions.

Pourtant, ces deux personnalités que tout semble séparer, vont finir par se rejoindre.

Pour en finir avec les préliminaires, il faut dire un mot à propos des textes fondateurs : ce n'est qu'à partir du 13^{ème} siècle que l'on a une quasi-certitude sur l'origine et l'attribution des ouvrages concernant la chimie. Plus on remonte dans le passé, plus le flou et le brouillard nous environnent, à telle enseigne que l'existence réelle d'un chimiste aussi mythique qu'Hermès Trismégiste n'est pas assurée, malgré l'importance de ses œuvres, toutes apocryphes bien sûr, dont la célèbre Table d'Emeraude. Certains l'ont assimilé au dieu égyptien Thot.¹² Il faut ajouter qu'au Moyen Age, pour recueillir considération et succès, mieux valait signer ses livres du nom d'un illustre devancier, très ancien si possible. Chacun aura compris qu'un nuage assez épais tend à obscurcir les premières lueurs de l'aube.

1 – COMMENT EXPLIQUER L'INEXPLICABLE

- *Un enfant de cinq ans comprendrait ça !*
 - *Allez me chercher un enfant de cinq ans !*
- Les Marx Brothers

La chimie a toujours existé depuis que dans l'univers il y a de la matière et que cette matière se transforme. Toutefois, lorsque la foudre tombe sur un arbre et y met le feu, on ne peut pas dire que la foudre soit chimiste. Mais lorsque l'homme allume ou alimente un feu, pour se chauffer,

¹² Baudelaire semble même le confondre avec Satan :

*Sur l'oreiller du mal c'est Satan Trismégiste
Qui berce longuement notre esprit enchanté,
Et le niche métal de notre volonté
Est tout vaporisé par ce savant chimiste*

se sécher ou cuire ses aliments, c'est déjà un chimiste praticien ; il n'a pas tout compris, loin de là, mais il sait faire, et cela il y a plus de 100.000 ans.

Ce n'est qu'au V^{ème} siècle avant J. C., avec Empédocle, que l'on commence à s'interroger sur le pourquoi et avancer quelques bribes de réponse. Ses thèses vont être reprises avec éclat un siècle plus tard par Aristote, avec une telle autorité qu'elles resteront presque intangibles pendant 2.000 ans ! Aristote distingue quatre éléments :

TERRE AIR EAU FEU

auxquels il associe des propriétés physiques : la terre et la *sécheresse*, l'eau et le *froid*, l'air et le *volatil*, le feu et la *chaleur*.

Il faut être prudent avant de critiquer un tel système : le mot *élément* à cette époque n'a pas du tout la même acception restrictive qu'aujourd'hui, ou alors quand nous parlons des « éléments déchainés ». Pour Aristote il pouvait aussi bien s'agir de « principes » ou d'« états » de la matière et donc il n'a pas tout à fait tort s'il veut dire pour ses trois premiers éléments que la matière peut se présenter sous trois états, sinon qu'il enfonce une porte ouverte... Par ailleurs il faut noter qu'aucune distinction n'est faite entre « gaz » et « air » : tous les gaz sont de l'air ; et cette conception simpliste sera universellement acceptée jusqu'à la Renaissance.

Pour le 4^{ème} élément en revanche – le feu – il s'agit d'un abus pur et simple : le feu ne peut être ni un élément ni un état de la matière puisque c'est une combustion dont la chaleur émise, comme résultat le plus remarquable, représente elle-même une forme d'énergie.

De plus le système d'Aristote contient un piège à retardement car l'eau, grâce au feu peut se transformer en « air », c'est à dire passer d'un élément en un autre : l'idée de la transmutation va naître de cette ambiguïté

On ne peut s'arracher à cette brève incursion vers l'époque de la Grèce classique sans exprimer un regret en forme de question : pourquoi, dès le départ, ne pas avoir défini ce que l'on entend par matière ? Certes, on ne peut reprocher aux Grecs d'il y a vingt-cinq siècles de n'avoir pas été des physiciens atomistes. Pourtant, lorsqu'un objet ne peut être décrit et défini en détail, il est très souvent possible de le caractériser par une propriété élective. En science, c'est généralement par-là que tout commence. Or, en l'espèce, la matière est pesante ; c'est ce qui la distingue en définitive de tout le reste. Il est très significatif à cet égard que l'emploi de la balance ait été le fossoyeur de toutes les vues de l'esprit, plus ou moins fantaisistes, concernant soit la transformation de la matière, soit la matérialisation du feu en tant que tel.

Par exemple, lorsque l'on prend un morceau de fer et qu'on le chauffe, il n'en pèse pas plus lourd pour autant ; si la chaleur n'est pas de la matière, pourquoi le feu en serait-il ?

Au total on peut penser qu'une grande partie des ambiguïtés, des dérives, des erreurs, des objectifs irréalistes que connaîtra la chimie pendant près de vingt siècles, provient de l'absence d'une question préliminaire, fondamentale, indispensable et en définitive valable partout et toujours : de quoi parle-t-on ?

2- EN ÉGYPTÉ

La chimie pratique a pris naissance dans les ateliers du forgeron, du potier, du verrier, et dans la boutique du parfumeur.

Jean Baptiste Dumas

Si, pour l'Antiquité, on devait délivrer une médaille d'or de la chimie pratique, l'Égypte pourrait à bon droit la revendiquer. D'ailleurs le mot chimie lui-même semble dériver d'un mot égyptien signifiant « noir ». Les domaines que maîtrisaient les Égyptiens de façon pragmatique sont étonnants par leur étendue :

- ❖ en chimie minérale : de nombreux sels utilisés, certains comme pigments, d'autres, tel le natron (mélange de chlorure et de carbonate de sodium) pour l'embaumement des défunts ; la métallurgie ; la verrerie ; la fabrication de mortiers.
- ❖ en chimie organique : la préparation de cosmétiques (huiles, parfums), de médicaments, par exemple des analgésiques dérivés de l'opium, des colles, des encres, des peintures dont certaines ont traversé 4000 ans d'Histoire, des lubrifiants...
- ❖ enfin, pour clore avec la chimie enzymatique, ils fabriquaient une bière dont la légende veut qu'elle ait été excellente....et cette liste n'est certainement pas limitative.

Apparemment, rien n'indique que les chimistes égyptiens se seraient beaucoup embarrassés de théorie, malgré ce qu'en ont dit des siècles plus tard les alchimistes. Il semble bien que pour eux, seule la réussite était digne d'intérêt et qu'expérience passait science ; à voir l'étendue de leurs réalisations on ne peut pas leur donner totalement tort, tout en regrettant qu'aucun d'eux n'ait laissé son nom dans l'Histoire de la chimie. Il est vrai aussi qu'une multitude de magiciens pullulait en Égypte antique mais, quoique le passage d'un homme à l'état de loup-garou puisse relever très vaguement de la transformation de la matière, personne ne songe à en faire le fondement, ni de la chimie, ni même de l'alchimie.

Pendant toute l'Antiquité, l'Égypte demeura un foyer privilégié pour l'exercice d'une chimie pragmatique, dont le centre se situait à Alexandrie, avec de nombreux documents la concernant, directement ou indirectement, enfermés dans la célèbre bibliothèque. Malheureusement, cette dernière fut détruite lors de l'invasion turque de 1516, et l'on dit même que les bains de la ville furent chauffés plusieurs jours avec ses précieux rouleaux.

Après l'arrivée des Arabes au 7^{ème} siècle, la tradition chimique ne s'éteint pas, bien au contraire, puisqu'elle va connaître un nouveau sursaut, sur les plans théorique et pratique, avec les premiers grands noms de la chimie (ou déjà de l'alchimie ?) dont le plus retentissant est Geber (730 – 804).

Geber (de son nom véritable Jabir ibn Hayyan), après des siècles d'empirisme en Égypte, va poursuivre l'œuvre théorisante d'Empédocle et d'Aristote. Ses idées eurent une telle faveur en Europe qu'il est indispensable d'en faire une brève synthèse ; travail un peu illusoire d'ailleurs : Geber est réputé avoir écrit quelques 3000 ouvrages, soit environ 75 bouquins par an, ce qui fait beaucoup pour un chimiste, même prolifique ! Nul doute que pour des raisons de prestige ou, plus basement et plus sûrement, de gros sous, d'obscurs grimauds n'ont pas hésité, au cours du temps, à auréoler leur prose du nom glorieux de Geber.

Ce qui est certain c'est que Geber fut un prodigieux manipulateur, au sens chimique du terme, capable de préparer et d'utiliser : l'acide nitrique, l'eau régale, le soufre, le mercure, l'arsenic, des sels ammoniacaux, le nitrate d'argent, la potasse, l'oxyde rouge de mercure... Pour obtenir un tel résultat, il devait pouvoir maîtriser la filtration, la cristallisation, la distillation, la sublimation... au moins.

Sur le plan théorique il est le premier à envisager une composition commune pour tous les métaux :

« Tous les métaux sont composés en proportions variables de principes volatils, réfractaires et combustibles »

Il entend par-là, essentiellement, du mercure et du soufre. Cette phrase malheureuse va ouvrir la porte pendant près de mille ans à des recherches aussi laborieuses que vaines sur la transmutation des métaux avec un objectif permanent : l'or.

Rhazès (860 – 923) tout en poursuivant sur la voie tracée par Geber, n'apporta pas beaucoup plus ni en théorie, ni en pratique. En revanche Avicenne (980 – 1037) qui vivait en Perse, rayonne comme un des plus grands esprits de son temps et sans doute de tous les temps. La chimie ne représente qu'une partie réduite de ses occupations car c'est un philosophe universel. Néanmoins ses opinions sont d'une rare clairvoyance : *je n'ai jamais envisagé, dit-il, la possibilité de la transmutation des métaux*. Pour lui, l'or transmuté n'est qu'une grossière imitation qui fait intervenir des impuretés.

Mais la soif de l'ardent métal est trop dévorante, personne ne l'écoute.

3- LE FABULEUX MÉTAL

Assurons-nous bien du fait, avant que de nous inquiéter de la cause. Il est vrai que cette méthode est bien lente pour la plupart des gens qui courent naturellement à la cause, et passent par-dessus la vérité du fait ; mais enfin nous éviterons le ridicule d'avoir trouvé la cause de ce qui n'est point.

Fontenelle

Via l'Espagne, alors occupée par les Arabes, et grâce à un moine nommé Gerbert qui étudia à Cordoue (il devint pape en 999) les thèses des chimistes d'Alexandrie arrivèrent en Europe. Elles y suscitèrent un si vif intérêt que l'on vit immédiatement éclore et prospérer une nouvelle activité de recherche sous le nom d'alchimie, qui n'est qu'une arabisation du mot chimie. Quant à sa définition, laissons la parole à Roger Bacon, un alchimiste du 13^e siècle : « L'alchimie est la science qui enseigne à préparer une certaine Médecine ou Elixir laquelle, étant projetée sur les métaux imparfaits, leur donne la perfection dans le moment même de la projection. »

La critique classique dirigée contre l'alchimie veut qu'elle ait été une fausse science, hermétique, incompréhensible, voire grotesque. Quelques citations lapidaires des textes les moins abordables et souvent les moins représentatifs, suffisent à cette besogne. Or, une telle critique est à la fois injuste et regrettable :

- ❖ injuste car l'alchimie a accumulé un trésor de pratiques dont a bénéficié la chimie expérimentale,
- ❖ regrettable, car ce jugement trop rapide laisse dans l'ombre tout un domaine passionnant de l'histoire des idées.

L'alchimie a été mystique, idéologique, utopique, souvent cupide, mais rarement hermétique, au sens actuel du terme. Pour s'en convaincre, il suffit d'une part de présenter ses objectifs, d'autre part et surtout d'examiner ses principes, ses moyens, en soulignant en quoi ils sont cohérents ou non avec les résultats revendiqués. Nous verrons que pour rendre intelligible cet examen il est indispensable de beaucoup citer.

Pour les objectifs, trois mots peuvent les résumer : richesse, santé, jeunesse. Nous y reviendrons au moment des citations, mais soulignons dès l'abord qu'ils ne contredisent en rien certains aspects de la chimie moderne, laquelle enrichit les industriels qui s'y adonnent (et certains de leurs collaborateurs), fournit la majeure partie de nos médicaments, et inonde le marché de cosmétiques et autres « produits de beauté » qui, s'ils ne rendent pas la jeunesse, laissent planer l'illusion, quand ils ne l'entretiennent pas par leur publicité éhontée.

Il faut prendre garde à ne pas taxer d'hermétisme l'alchimie parce que son vocabulaire nous paraît abscons. Aujourd'hui même, quel est le non-chimiste qui peut dire précisément ce qu'est un dithiocarbamate ou un azonitrile ? Et pourtant la chimie n'est pas une science hermétique.

Les alchimistes avaient leur propre nomenclature et leurs propres règles :

Les métaux étaient désignés par les noms des corps célestes les plus visibles. Par exemple : Soleil = or ; Lune = argent ; Mars = fer ; Mercure = mercure ; Vénus = cuivre ; Saturne = plombect.

Les composés étaient généralement désignés par référence à leurs couleurs. Par exemple : Aigle rouge = oxyde de mercure ; Aigle noir (ou cinabre) = sulfure de mercure ; Laine des philosophes = oxyde de zinc ; Safran de Mars = rouille...

Tous les liquides clairs, ou presque, étaient des eaux.

Les liquides capables de « dissoudre » d'autres corps étaient des menstrues : eau régale, esprit de vin... On recherchait même quelque temps l'alkaest, ou menstrue universel, supposé tout dissoudre, jusqu'à ce qu'un malin demandât dans quoi il fallait songer le stocker.

Tout ce qui pouvait être distillé ou sublimé constituait le volatil et le reste, le fixe.

Certaines bases étaient désignées par le terme alcali. Par exemple : alcali volatil = ammoniac ; alcali fixe = chaux.

En revanche les acides ne bénéficiaient pas d'un statut particulier et se retrouvaient généralement avec les menstrues.

En somme, tout cela ne manquait pas d'une certaine logique, mais l'usage qui en était fait sur le plan théorique relevait de la plus pure fantaisie.

Pour cerner de façon concrète la problématique de cette science, il m'apparaît plus judicieux d'en dégager les caractères principaux, quitte à les illustrer par des citations, plutôt que de se lancer dans une revue, longue et sans grand intérêt, des hommes qui s'y adonnèrent.

Une chimie élitiste et secrète :

C'est sans nul doute ce qui ressort le plus spontanément et qui choque le plus l'esprit de notre époque : les pertes ne sont pas faites pour les pourceaux. Les alchimistes s'honorent entre eux des noms de Philosophes, Sages, Artistes, Elus, Fils d'Hermès (d'Hermès Trismégiste), et se méfient comme de la peste de tout ce qui n'appartient pas à leur étroite coterie, c'est-à-dire les ignorants. L'imagination des Elus pour les mépriser n'a pratiquement pas de bornes : imbéciles d'esprit, âmes aveuglées, oreilles bizarres, doctes ignorants, entretenus du suc amer d'ignorance, cervelles écoeurées, esprits capricieux, têtes ignorantes par l'insuffisance de leurs faibles pensées, esprits plus légers qu'une légère nue, sujets mille fois à l'appréhension d'un juste châti-

ment, brusques avortons de la science....il y en a des pages. Ces « ignorants » sont soit des alchimistes franc-tireurs (appelés encore souffleurs), soit à partir du 16^{ème} siècle, et en plus, des proto-chimistes.

Le plus grand secret, la plus vigilante discrétion étaient toujours vivement recommandés et on le comprend. En effet l'alchimie, malgré toutes ses dénégations, évoluait pour les contemporains sur les marges de la sorcellerie et le destin prévisible du sorcier avait pour nom bâcher. Par ailleurs, un alchimiste un peu trop vantard et bavard pouvait très bien se voir enlevé manu militari par un des puissants de ce monde, soucieux de renflouer ses caisses désespérément vides par un or providentiel. Dans ce cas, l'affaire se terminait généralement sur le gibet, pour mensonge et tromperie avec, comme ultime disgrâce, un écriteau ironique du genre : *« Tu prétendais pouvoir fixer le volatil, et moi je t'ai fixé ici »*

Mieux valait donc tenir sa langue.

Une chimie mystique :

La référence à Dieu et à ses Saints est permanente. Mieux, pour les Philosophes, c'est Dieu qui est à l'origine de l'alchimie. Comme dans le cas du secret, il s'agit certainement, là encore, d'un réflexe d'élémentaire prudence : mieux vaut proclamer haut et fort que l'on se range sans réserve du côté du Bon Dieu et que l'Oeuvre, d'origine divine, n'a rien à voir avec Satan. Peine perdue, la hiérarchie de l'Eglise se montrera toujours plus circonspecte, à telle enseigne qu'en 1317 le pape Jean XXII interdira la pratique de l'alchimie, rendant le bâcher plus menaçant.

Une chimie zoologique :

Au Moyen Age, les espèces chimiques, pourtant inertes, se comportent comme des êtres vivants. Il s'agit en fait d'une tradition de pensée qui semble remonter très loin, peut-être jusqu'à la Grèce classique. Parmi les corps chimiques il y a des mâles et des femelles ; ils sont capables de s'accoupler et d'avoir des enfants. Ils peuvent aussi mourir : un métal calciné est un métal mort. On peut semer l'or et le récolter comme on sème et récolte le blé. Un métal peut être malade. C'est le cas de tous les métaux vulgaires, contrairement à l'or et à l'argent. Donc, si l'on guérit un métal vulgaire (mercure, plomb...) on obtient de l'or (métal sain). Cette guérison s'obtient par projection d'une poudre de Médecine Universelle ou Pierre des Philosophes.

Une chimie obsédée par le soufre et le mercure :

L'idée initiale est venue semble-t-il de Geber : tous les métaux sont constitués de soufre et de mercure ; mais attention, pas n'importe lesquels : le Soufre des Philosophes et le Mercure des Philosophes. Cette idée revient comme un leitmotiv dans tous les traités des alchimistes, mais c'est sans doute Roger Bacon, au 13^{ème} siècle, qui l'a le mieux exprimée. *L'or, dit-il, est un corps parfait composé d'un Mercure pur, fixe, brillant, rouge et d'un Soufre pur, fixe, rouge, non combustible. L'or est parfait.*

En revanche, Bacon est moins élogieux pour le plomb : *c'est un corps impur et imparfait, composé d'un Mercure impur, instable, terrestre, pulvérulent, légèrement blanc à l'extérieur, rouge à l'intérieur. Son Soufre est semblable et de plus combustible. Il manque au plomb la pureté, la fixité, la couleur ; il n'est pas assez cuit.*

On comprend donc que les alchimistes, qui cherchaient à faire de l'or aient manipulé et remanié ces deux « principes », soufre et mercure, pour tenter d'élaborer la bonne formule. Ces

manipulations mercurielles n'étaient pas sans conséquence sur la santé des opérateurs ; ainsi voit-on un alchimiste, le Trismonin, prodiguer cette étrange mesure de prévention : *« On sublime du mercure avec de l'alun et du salpêtre, en mangeant pendant cette opération des tartines de beurre très épaisses pour détruire l'action nuisible des vapeurs qui se dégagent ».*

Quand la chimie du 18^e siècle arrivera, elle ne trouvera pas deux éléments mieux connus que le soufre et le mercure.

Une chimie aux objectifs irréalistes :

Comme le dit Roger Bacon lui-même, l'objectif de l'alchimie est de trouver une poudre qui, projetée sur les métaux dits imparfaits, les transforme en or. Mais nous savons aujourd'hui qu'une telle poudre n'a jamais existé pour la bonne raison que la réaction qu'elle est censée provoquer n'est chimiquement pas réalisable.

Par ailleurs cet élixir, qui guérissait les métaux malades pour les transformer en métal sain (or) devait aussi délivrer l'humanité de tous les maux qui l'accablent. C'est de cette seconde prétention, pourtant aussi illusoire que la première, que surgira le salut : des médecins vont s'intéresser à la chimie, non plus pour faire de l'or ou guérir toutes les maladies, mais plus modestement pour soulager quelques malades ; c'est la naissance de la iatro-chimie.

Avec l'humilité, la chimie va apprendre (ou réapprendre) à se rendre utile.

CITATIONS

chimie élitiste et secrète :

« Nous disons : le mercure vulgaire ne peut pas être le Mercure des Philosophes, par quelque artifice qu'on l'ait préparé » (1)

« Aussi, je t'en prie, ne confie ce traité à personne, ne le laisse pas tomber entre les mains impies, car il renferme les secrets des Philosophes de tous les siècles. Une telle quantité de perles précieuses ne doit pas être jetée aux pourceaux et aux indignes » (2)

« Ne sois pas indiscret mais surveille tes paroles et comme un fils prudent ne jette pas les perles aux pourceaux » (3)

« Profanes n'approchez de nos trésors sacrés,
Aux Elus seulement saintement consacrés » (8)

« Ce Mercure philosophique est sec et humide, volatil et fixe, dans une proportion si favorable à l'union de ses parties, qu'il est donné aux seuls enfants d'Hermès de distinguer en lui ces différentes qualités » (1)

« Les Sages, éloignant les Profanes, n'admettront que les Elus à leurs mystères sacrés » (12)

chimie mystique :

« Avec l'aide et la permission du Très Haut auquel il a plu de me révéler le Grand Œuvre, je traiterai de l'Art sans aucune fiction. Mais gardez-vous de révéler ce secret aux méchants » (1)

« Au nom du Seigneur, prends quatre onces de la lame susdite et dissous-la dans l'Eau de la Pierre que tu as conservée » (1)

« Je n'ai pas été envoyé vers tous, mais seulement vers ceux qui admirent le Seigneur dans ses œuvres et que Dieu a jugé dignes » (2)

« Passons maintenant, avec la permission de Dieu, à la seconde opération » (2)

« Maintenant, rendons grâce à Dieu, sublime et glorieux Souverain de la Nature, qui a créé cette substance et lui a donné une propriété qui ne se retrouve dans aucun autre corps » (2)

« C'est un péché de révéler ce secret aux hommes du siècle qui recherchent la science plutôt par vanité que dans le but du bien et pour l'hommage dû à Dieu, auquel gloire et honneur soient dans les siècles des siècles, Amen ! » (3)

« Il y a aussi des feux externes, entre lesquels il y a le feu du jugement dernier » (10)

chimie zoologique :

« Le Soleil est le père de tous les métaux et la Lune leur mère » (1)

« Ces deux mercures engendrent des enfants mâles et femelles par le vrai lien d'amour. Ces enfants se multiplieront à l'infini selon leur espèce » (1)

« Aussi notre Mercure est-il actif, chaud et sec, tandis que le mercure vulgaire est froid, humide, passif, comme la femelle qui est retenue à la maison dans une chaleur tempérée jusqu'à la parturition » (1)

« Il faut que l'Artiste observe la Nature et opère comme elle opère » (2)

« Le Soufre représente le sperme du père et le Mercure figure un menstue coagulé pour former la substance de l'embryon. Le Soufre seul ne peut engendrer, ainsi le père seul » (2)

« La Pierre des Philosophes se fait de la même manière que nos villageois font le lait, le beurre et le fromage. Notre vache c'est l'antimoine, dont le lait qui est le régule, étant agité comme le beurre, n'est autre chose que le soufre rouge et ce soufre est un vrai beurre d'antimoine » (10)

« Quoi, le régule n'est-il pas volatil ? Fixez-le et il sera mort. Mais un cadavre est-il en état d'entrer dans une nouvelle habitation ? » (10)

« Il faut mourir pour revivre, comme le grain de blé qui ne produit et ne germe jamais à profit si premièrement il ne meurt et ne se pourrit tout à fait » Morien, cité par (8)

« La Science de notre Magistère est comparable en tout à la procréation de l'homme » Morien, cité par (8)

« Mais de même que l'homme et la femme ne peuvent engendrer qu'au moyen de leurs semences, de même notre mâle qui est le Soleil et notre femelle qui est la Lune ne concevront jamais sans la semence ou sperme, tant de l'un que de l'autre » (12)

« Tout agent exige une matière préparée, c'est pour cela qu'un homme ne peut pas engendrer avec une femme morte » (12)

chimie obsédée par le soufre et le mercure :

« Alors projette une partie sur mille de Médecine sur du mercure et celui-ci sera complètement transmué en argent » (1)

« C'est pourquoi je vous conseille, ô mes amis, de n'opérer sur le Soleil et sur la Lune qu'après les avoir ramenés à leur matière première qui est le Soufre et le Mercure des Philosophes » (1)

« On a observé que la nature des métaux telle que nous la connaissons est d'être engendrée d'une manière générale par le soufre et le mercure » (2)

« Le soufre est pour ainsi dire le père des métaux et le mercure leur mère » (2)

« Le feu n'est autre chose que la vapeur du soufre » (2)

« Sache que l'or et l'argent ne sont pas étrangers au mercure mais au contraire participent plus de sa nature que tous les autres corps » (3)

« Apprends que le mercure est le sperme cuit de tous les métaux, sperme imparfait quand il sort de la terre, à cause d'une certaine chaleur sulfureuse » (4)

« Notez d'abord que les principes des métaux sont le mercure et le soufre » (5)

« L'esprit de mercure est l'origine de tous les métaux, cet esprit n'est rien autre qu'un air volant ça et là, sans ailes » (6)

« Je dis donc, appelant Dieu à témoin de cette vérité, que ce mercure ayant été sublimé, il a paru vêtu d'une aussi grande blancheur que celle de la neige des hautes montagnes, sous une très subtile et cristalline splendeur, de laquelle il sortait à l'ouverture du vaisseau une si douce odeur qu'il ne s'en trouve pas de semblable dans ce Monde » (7)

« Les maladies des métaux imparfaits ne sont autre chose qu'une humidité superflue adhérente au Mercure et un soufre combustible, tenant au soufre naturel et incombustible » (11)

« Les Philosophes ont dit sagement que le Mercure renferme tout ce qui fait l'objet de la recherche des Sages » (12)

chimie aux objectifs irréalistes :

« C'est alors une matière noble et une Médecine royale qui guérit promptement toutes les maladies ; elle transmue toute espèce de métal en or pur, meilleur que l'or naturel » (1)

« Une partie d'Elixir parfait au premier degré, projetée sur cent parties de Mercure, placée dans un creuset à petit feu jusqu'à ce que les fumées apparaissent, les transmue aussitôt en véritable Soleil, meilleur que le naturel » (2)

« On voit par-là que la Pierre demeure rouge de vraie rougeur, lumineuse, claire et vive, fondante comme cire, par la teinture de laquelle l'argent vif vulgaire et tous métaux imparfaits peuvent être teints et parfaits en très vrai et très bon or, bien meilleur que celui des mines » (7)

« L'Elixir blanc fait merveille aux maladies de tous les animaux et particulièrement à celles des femmes (sic). Le même Elixir guérit toutes les maladies externes du corps, comme sont les ulcères, cancers, écrouelles, loupes, paralysies, blessures et telles autres maladies » (11)

SOURCES

- (1) Raymond de Lulle – *La Clavicule* – 13^e siècle
- (2) Albert le Grand – *Le Composé des Composés* – 13^e siècle
- (3) Thomas d'Aquin – *L'art de l'Alchimie* – 13^e siècle
- (4) Arnaud de Villeneuve – *Le Chemin du Chembu* – fin 13^e siècle
- (5) Roger Bacon – *Miroir d'Alchimie* – 13^e siècle
- (6) Basile Valentin – 15^e siècle
- (7) Bernard le Trévisan – *La Parole délaissée* – fin 15^e siècle
- (8) Salomon Trismosin – *La Toison d'Or* – fin 16^e siècle
- (9) John Pontanus – *Épître du Feu Philosophique* – 17^e siècle
- (10) Tollius – *Le chemin du ciel chymique* – fin 17^e siècle
- (11) Batsdorff – *Le filet d'Ariadne* – fin 17^e siècle
- (12) anonyme – *Huginius à Barma* – 18^e siècle

4- DES IDÉES DANS L'AIR

Moi, vieillard qui me suis occupé de chimie pendant soixante ans et plus, je n'ai encore pu découvrir ce que c'est que le sulfur fixum et comment il fait partie constitutive des métaux. Les anciens ne s'accordent pas sur les espèces du soufre ; le soufre de l'un n'est point le soufre de l'autre, au grand dam de la science. A cela, on m'a répondu que chacun était libre de baptiser son enfant comme il l'entend ; d'accord. Vous pouvez même, si bon vous semble, appeler âne un bœuf, mais vous ne ferez jamais croire à personne que votre bœuf est un âne.

Johann Kunckel

A partir du 16^{ième} siècle, l'alchimie a du plomb dans l'aile (soit dit sans ironie) pour plusieurs raisons :

- ❖ On a beau se dire qu'il n'est pas nécessaire de réussir pour persévérer, 500 ans, ça fait tout de même beaucoup.
- ❖ La méthode expérimentale, discrètement apparue à la fin du 13^{ième} siècle, tend à prévaloir par rapport aux dogmes et aux recettes contenus dans les ouvrages des anciens alchimistes.
- ❖ L'or n'est plus le signe absolu de la richesse. Avec l'arrivée massive de l'or des Amériques les Espagnols ne se sont pas enrichis ; mais ils ont déclenché une fulgurante inflation, phénomène inimaginable à l'époque. Certains historiens modernes pensent même

que la décadence de l'Espagne est imputable à l'afflux de cette « richesse » trompeuse et en fait stérile.

La question qui se pose alors est : comment sortir d'une utopie ? La réponse la plus simple pourrait être : parce qu'on n'y croit plus. Mais attention, aucune révolution, aucune rupture franche ne se produit : pendant près de trois cents ans on va vivre dans un monde flou où alchimistes et proto-chimistes vont se côtoyer, s'opposer, parfois s'interchanger. Cependant, à la fin du 17^{ème} siècle, du moins en France, l'alchimie va largement se déconsidérer à l'occasion de l'affaire des poisons. La *Chambre Ardente* ne fut pas longue à découvrir que la Voisin se procurait sa trop fameuse « poudre de succession » auprès d'un réseau d'alchimistes notoires, dont le célèbre Chasteuil. À partir d'octobre 1682, date à laquelle Louis XIV fit interdire toute manipulation de substances vénéneuses, quelle qu'en soit l'origine, sans autorisation préalable, l'alchimie intéressera toujours moins les cercles scientifiques et toujours plus les tribunaux. Pour s'en démarquer les purs se feront appeler chimistes en précisant bien haut qu'ils pratiquent la chimie et non l'alchimie. Prudente nuance.

Le premier à donner le branle est Paracelse (1493 – 1541), non par des théories judicieuses (il croit encore à la transmutation) ; mais son comportement iconoclaste et provocateur va secouer les piliers du Temple. Il a le génie de s'attirer des inimitiés tenaces par ses formules à l'emporte-pièce :

« Ne dis pas qu'une maladie est incurable, dis que tu ne sais pas la guérir », « Les cordons de mes souliers en savent plus long que Galien et Avicenne », « Le malade doit être le seul livre du médecin », « Toute certitude sans évidence n'est qu'une opinion », « Luther et le pape me font penser à deux putains en train de discuter de chasteté ».

Lors de son premier cours de médecine à Bâle en 1526, il s'exprime en allemand et non en latin, ce qui sidère l'auditoire. Puis, audace sacrilège, il brûle devant ses élèves les ouvrages d'Avicenne et de Galien. Son geste constitue une rupture brutale avec le dogme, non écrit mais sacré, selon lequel la vérité existe déjà dans les livres et nulle part ailleurs. En osant proclamer la supériorité de sa propre expérience sur l'autorité des Anciens, il sape les bases mêmes de l'alchimie. Jusqu'alors cette dernière avait été menacée de l'extérieur, par les souffleurs ou par l'Eglise ; maintenant le ver est dans le fruit.

Le nom même qu'il s'est choisi (il s'appelle en fait Bombast von Hohenheim) est une bravade ; Paracelse signifie : au-dessus de Celse, un médecin Romain du 1^{er} siècle, redécouvert en 1478 et très en vogue pendant toute la Renaissance. Il est vrai qu'en lui le médecin dépasse de loin l'alchimiste.

Sur le plan expérimental, il fait une découverte capitale en observant que l'étain augmente de poids quand on le calcine ; il prend pour hypothèse que l'air est responsable de cette augmentation. Pour nous, l'oxydation des métaux par l'air est une banalité, mais au 16^{ème} siècle la proposition était inouïe. C'était considérer l'air, ou une partie de celui-ci comme un réactif. Paracelse ajoute : « Les métaux morts (nous dirions oxydés) peuvent être revivifiés ou réduits à l'état métallique par la suie (nous dirions le carbone) ». Bien que la signification du verbe « réduire » ait évolué, il est étonnant de voir Paracelse l'utiliser déjà pour caractériser le passage d'un oxyde à l'état métallique.

N'aurait-il émis que cette hypothèse concernant la calcination des métaux, il mériterait sa place parmi les grands chimistes ; c'est elle qui va orienter les recherches vers les bonnes directions ; c'est elle qui préfigure les vérités que Lavoisier établira 250 ans plus tard. À partir de lui, les grands noms qui vont se succéder fonderont leur autorité en s'opposant aux thèses alchimiques, en totalité ou en partie. Toute sélection entre eux s'avère difficile, et pourtant certains jouèrent véritablement le rôle de phares pour la nouvelle science qui émerge.

• Bernard Palissy (1510 – 1590)

Il peut être regardé à juste titre comme le père de la chimie expérimentale raisonnée. Comme Paracelse il méprise les grimoires et s'exprime à cet égard on ne peut plus clairement :

« Je n'ai jamais eu d'autre livre que le ciel et la terre. Il est ouvert à tout le monde, il n'est que de savoir le déchiffrer. Il vaut mieux que tous nos grimoires ». Et il ajoute, retrouvant les accents de Paracelse : « J'aime mieux dire la vérité en mon langage rustique que mensonges en langage de rhétorique ».

Il obtient ses résultats remarquables sur les émaux en observant et expérimentant sans esprit préconçu, allant jusqu'à brûler ses meubles pour alimenter son four. C'est aussi un brillant enseignant, le premier professeur de chimie industrielle.

• Jean-Baptiste van Helmont (1557 – 1644)

Médecin et disciple de Paracelse, il s'oppose à la théorie des quatre éléments ; pour lui l'air n'est pas un élément et il est le premier en chimie à introduire le terme de gaz. Pour étayer sa thèse il met en évidence le dégagement du gaz *syvestre* (notre gaz carbonique) lors de la combustion du charbon et constate que ce même gaz *syvestre* se forme lors de la fermentation du jus de raisin ou lors de l'attaque d'une pierre calcaire par le vinaigre. Autant de calmes évidences pour nous, autant de secousses sismiques à l'époque.

Van Helmont représente le véritable initiateur de la chimie des gaz.

• Jean Rey (1583 – 1645)

Da point de vue de la chimie, c'est certainement le personnage le plus fascinant du début du 17^{ème} siècle. Encore un médecin. Il exerce son art au Bugue, un village du Périgord.

C'est un de ses amis, un certain Brun, apothicaire à Bergerac qui lui met la puce à l'oreille. Celui-ci avait calciné, en chaux très blanche (nous dirions en oxyde), 2 livres 6 onces d'étain le plus fin. Scrupuleux et voulant connaître sa perte au cours de l'opération, il pèse la chaux obtenue et il trouve non une perte, mais un gain de 7 onces. D'où son *estonnement incroyable* qu'il confie à son ami Rey, forcément un savant puisqu'il sort de la prestigieuse Université de Montpellier.

Rey se penche sur le problème et en arrive à la conclusion que l'air est pesant et s'allie avec l'étain pour donner de la « chaux ». Il va plus loin encore et montre que pour obtenir une calcination totale du métal, seule une quantité précise d'air est nécessaire, au cas particulier les fameuses 7 onces. C'est l'ébauche de la loi des proportions définies, que Joseph Proust établira en 1805 !

Il publie sa découverte à Bazas en 1630, sous le titre : *Essais sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*. Malheureusement ce travail, pourtant novateur, d'un médecin de campagne, passe inaperçu.

Bien plus tard et après que Lavoisier eut fait part à l'Académie Royale de ses propres découvertes, un apothicaire de l'Armée redécouvrit les *Essais* de Rey et fut assez malicieux pour parvenir à les faire tomber dans les mains du grand chimiste. Lavoisier crut d'abord à un canular, puis lorsqu'il comprit que l'ouvrage datait bien de 1630, il resta stupéfait et admiratif. Écoutons-le :

« Descartes ni Pascal n'avaient encore paru ; on ne connaissait ni le vide de Boyle, ni celui de Torricelli, ni la cause de l'ascension des liqueurs dans les tubes vides d'air ; la physique expérimentale n'existait pas ; l'obscurité la plus profonde régnait dans la chimie. Cependant Jean Rey, dans un ouvrage publié en 1630 sur la recherche de la cause pour laquelle le plomb et l'étain augmentent de poids quand on les oxyde, développa des vues si profondes, si analogues à tout ce que l'expérience a confirmé depuis, si conformes à la doctrine de la saturation et des affinités,

que je n'ai pu me défendre de soupçonner longtemps que les *Essais* de Jean Rey avaient été composés à une date très postérieure à celle que porte le frontispice de l'ouvrage »

• Robert Boyle (1626 – 1691)

Son nom reste à jamais attaché avec celui de l'abbé Mariotte à la loi de compression des gaz : pour une même température,
Pression x Volume = constante

En chimie, outre sa méfiance proverbiale vis à vis des théories d'Aristote qui lui valut le surnom de chimiste sceptique, on lui doit trois contributions essentielles :

- ❖ La distinction précise entre un mélange et une combinaison (qu'il appelle compound mass).
- ❖ L'invention du premier indicateur coloré, le sirop de violettes, qui rougit en présence d'acide.
- ❖ Mais surtout il rattache enfin la notion d'élément non à une affirmation plus ou moins fantaisiste, mais à l'expérience : est élément tout corps chimique que l'on ne peut séparer en ses composants.

Les éléments passent d'un statut définitif à un statut provisoire : seuls restent en lice ceux qui résistent aux assauts de l'analyse. Cette définition peut paraître un peu arbitraire à première vue, mais elle aura des conséquences insoupçonnées alors sur la montée en puissance des techniques analytiques.

L'œuvre de Boyle connut un très grand succès, favorisé il est vrai par la fortune immense de son auteur.

• Joachim Becher (1635 – 1682) mérite d'être cité, non en tant que très grand chimiste, mais pour l'influence profonde qu'il eut sur son successeur direct, Stahl, en émettant l'hypothèse, pour évincer l'élément feu, de l'existence d'une terre combustible, d'ailleurs assez mal définie.

• Georg Ernest Stahl (1660 – 1734) reprend l'idée de Becher pour en faire le phlogistique ou feu combiné, et l'insère dans un système chimique explicatif qui n'a plus rien à voir ni avec celui d'Aristote, ni avec celui de la chimie médiévale et que j'ai déjà évoqué (*Le roman de l'atome 1700-1860*)

A partir de lui on ne peut plus parler d'aube mais de matin de la chimie, matin que Lavoisier illuminera bientôt d'une clarté éblouissante.

Aujourd'hui, le plaisir particulier du chimiste est d'observer comment tout un monde complexe et presque impénétrable lui apparaît organisé, clarifié, rendu perméable et intelligible. Pourtant dans le domaine de la chimie, plus peut-être que dans ceux des autres sciences exactes, il reste encore des zones de pénombre qui nécessitent pour s'y aventurer une intuition, un flair, un art de la manipulation – ce que les gens mal informés appellent cuisine – qui n'appartiennent qu'au chimiste. Ajoutons que ce plaisir est redoublé quand, jetant un regard en arrière, il prend le temps de réaliser par quels marécages, par quels chaos, par quelles brumes il a fallu passer pour en arriver là.

Et puisque j'ai commencé avec Montaigne, je terminerai par lui :

« *A propos ou hors de propos, il n'importe, on dit en Italie, en un commun proverbe, que celui-là ne connaît pas Vénus en sa parfaite douceur qui n'a couché avec la boîteuse.* »



Le Soleil et la Lune s'accouplent

LES PREMIERS PAS DE LA CHIMIE NUCLÉAIRE



Ernest Rutherford

Avez-vous profondément considéré si l'erreur qui fait croire ce qui n'est pas, ne serait pas moins humiliante peut-être et moins préjudiciable que celle qui empêche de croire ce qui est ?

Jean-Jacques Rousseau

1 - L'ÉCROULEMENT DES CERTITUDES

Dans les années 1980 - 1985, certains historiens, n'ayant sans doute plus rien d'intéressant à nous conter, prédisaient la fin de l'Histoire, peut-être aussi pour faire parler d'eux à défaut de pouvoir parler d'autre chose.

Près d'un siècle plus tôt et de façon plus légitime, les physiciens annonçaient la fin de la physique. Que pouvait-on en effet lui ajouter ? La mécanique présentait un édifice parfait, admirable, inébranlable ; les lois de l'électricité et de l'électromagnétisme semblaient établies à jamais tout comme celles de l'optique ; la thermodynamique planait à son zénith. Dans tous les domaines on

affirmait que « la nature ne fait pas de sauts », que tout est parfaitement continu : espace, matière, énergie, temps... une telle évidence ne se discutait même pas puisqu'elle crevait les yeux.

Seul dans ce bel ensemble, un tout petit détail clochait, agaçait : le rayonnement du corps noir. Pour faire simple, il s'agit d'un corps qui peut émettre un rayonnement mais n'en réfléchit pas. Afin de le représenter concrètement, on peut évoquer par exemple une cavité creusée dans un morceau de charbon munie d'un petit orifice. Lorsqu'on chauffe un corps noir, il émettait un rayonnement, centré sur une longueur d'onde fonction de la température, et présentant un spectre inexplicable au moyen des théories de la physique classique, pour l'ensemble des mesures. Bien sûr, au début, on crut à une erreur de manipulation ; il fallut déchanter et plus le temps passait, plus le problème du rayonnement du corps noir apparaissait comme un redoutable défi. C'était une brèche dans le splendide édifice ; et pendant que chacun s'évertuait en vain pour la colmater, d'autres, encore plus béantes, allaient s'ouvrir.

Pourtant chacun savait que les chimistes, la plupart contre leur gré, avaient dû admettre le discontinu en se rangeant à l'hypothèse atomique. Mais pour les physiciens, toujours un peu condescendants avec la chimie, l'atome chimique n'était qu'un artifice de calcul, une fiction commode plus apte à rendre compte des phénomènes qu'à les décrire dans leur réalité. Ils auraient dû être plus méfiants. En 1833 Faraday avait établi les lois de l'électrolyse. Or, par exemple, dans le cas des halogénures de sodium, il fallait toujours la même quantité d'électricité pour obtenir 1 atome-gramme d'halogène, que ce soit 35,5g de chlore, 80g de brome ou 127g d'iode. Troublant, tout de même. Les respectables lois de l'électricité s'encanaillaient avec des concepts chimiques à peine présentables.

En 1897, une tuile pire que le corps noir allait s'abattre sur nos pauvres physiciens : la découverte de la radioactivité. Et pourtant le coupable, Henri Becquerel, lequel n'avait rien d'un révolutionnaire, semblait travailler sur un domaine bien anodin. Il étudiait le rayonnement émis par les corps phosphorescents (entre autres les sels d'uranium) après les avoir soumis à la lumière du soleil. Pour cela il utilisait des plaques photographiques. Un jour où le soleil refusa obstinément de se montrer, il rangea dans un tiroir ses sels d'uranium et ses plaques photo non exposées, dans l'attente d'un ciel plus clément pour la science. Or, lorsqu'il voulut reprendre ses expériences, il fut stupéfait de constater que ses plaques n'étaient plus vierges mais impressionnées. Seule explication (après bien des vérifications), les sels d'uranium émettaient naturellement et sans les exposer au soleil un rayonnement qui impressionnait ses plaques photo. Mais d'où venait ce rayonnement, donc cette énergie ? Il semblait que ce soit ex nihilo. Impensable !

Nouvelle panique chez les physiciens : cette fois on n'avait pas sur les bras un rayonnement aux lois incompréhensibles, mais un rayonnement qui n'avait aucune raison d'exister, qui ne devait pas exister. Pour tenter de résoudre cette énigme, certains proposèrent de renoncer provisoirement à la conservation de l'énergie. Glapissements immédiats des thermodynamiciens dont le fonds de commerce reposait sur deux principes intangibles : la conservation de l'énergie et l'accroissement de l'entropie (pour un système isolé) et qui refusèrent net qu'on leur casse la baraque.

Comme un malheur ne vient jamais seul, à peu près à la même époque, le dogme concernant la continuité des phénomènes électriques vole en morceaux avec l'apparition de l'électron sur le devant de la scène scientifique. Cette fois les trublions s'appellent Stoney, Perrin, Thomson.

Inspiré par les travaux de Faraday, John Stoney cherche à calculer la charge négative minimale que peut porter un ion (par exemple l'ion chlore). En 1891 il obtient cette valeur par approximation et l'appelle électron.

A sa suite Jean Perrin, travaillant sur les rayons cathodiques, obtenus en faisant passer un courant électrique dans un gaz raréfié, établit que ces rayons transportent des charges négatives : corpuscules cathodiques ou électrons.

Deux ans plus tard, l'année de la découverte de la radioactivité, Joseph Thomson calcule le rapport de la charge à la masse de l'électron et le trouve 2000 fois supérieur environ à celui correspondant à l'ion H^+ . A partir de ce moment, la charge de l'électron sera toujours mieux précisée : de Thomson (1899) à Millikan (1909).

Entre temps, en 1900, un physicien allemand de génie, Max Planck, apporte enfin une solution satisfaisante à l'énigme du corps noir en faisant intervenir des quanta d'énergie liés à la fréquence du rayonnement lui-même par une constante universelle : $h = 6,626.10^{-34}$ joule.seconde.

La physique quantique était née et quels que soient les efforts déployés (y compris ceux de Planck), personne ne pouvait l'assimiler à la physique classique. C'est l'inverse qui était vrai. Toute la physique connue jusqu'alors n'était qu'un sous-chapitre, un cas particulier de la physique quantique. Le discontinu faisait une entrée en force, bousculant des habitudes séculaires : il ne fallait plus espérer pouvoir découper l'espace, la matière, l'énergie en parties aussi petites que l'on veut, ou même, plus étrange, connaître à chaque instant la vitesse et la position d'un mobile quel qu'il soit.

2 – LE GILET PARE-BALLES EN PAPIER DE CIGARETTES

Parmi l'avalanche de questions que posaient les rayons « uraniques » découverts par Becquerel l'une, pourtant capitale, semblait pouvoir comporter une réponse relativement rapide : est-ce que ces rayons sont l'apanage exclusif de l'uranium ou existe-t-il d'autres éléments capables de les émettre ? En se lançant dans cette direction, Pierre et Marie Curie allaient marcher de découverte en découverte.

Très rapidement ils constatent que le thorium émet lui aussi des rayons « uraniques ». Le phénomène présente donc une certaine généralité et ils le nomment radioactivité, terme qui lui est resté. Dans la foulée, ils observent à leur stupéfaction que certains minerais d'uranium, en particulier la pechblende de Joachimstal, sont plus radioactifs que l'uranium pur lui-même. Etrange, puisque dans le minerai, l'uranium est forcément dilué. Ils en concluent logiquement que la pechblende contient un ou plusieurs éléments plus radioactifs que l'uranium et, sans désespérer, s'attèlent à les isoler chimiquement. Ce fut un travail de bénédictin mais, en juillet 1898 ils isolent le polonium (Marie, née Skłodowska, était d'origine polonaise) et, à la fin de la même année, le radium, ainsi nommé à cause de sa radioactivité particulièrement élevée.

Aujourd'hui, alors que les sources radioactives sont d'un usage courant (beaucoup trop au gré de certains), on a un peu tendance à oublier le rôle joué par le radium au début du 20^{ème} siècle. Pendant plus de 30 ans il représentait la seule source efficace donnant accès aux applications tant médicales que scientifiques de la radioactivité... et un seul gramme du rarissime métal correspondait à une petite fortune.

Pendant que les Curie remuaient leur tonne de pechblende pour en extraire une fraction de gramme de radium, un chercheur anglais, Rutherford, s'employait à déterminer la nature du rayonnement radioactif : en le soumettant à des champs magnétiques divers et variés, il fut conduit à distinguer trois sortes d'émissions :

- les rayons alpha, constitués de particules chargées positivement et relativement lourdes,
- les rayons bêta, constitués d'électrons (négatifs).
- les rayons gamma, non porteurs de charges, et de nature semblable à celle des rayons X.

Un pas de géant venait d'être accompli : si l'on ignorait encore l'origine intime du phénomène, on progressait rapidement dans son étude.

En 1903 Pierre Curie va faire, un peu par hasard, une découverte aux conséquences incalculables sur le radium. Il avait confié à l'un de ses étudiants une expérience particulièrement délicate qui nécessitait un appareillage ultrasensible et consistait à déterminer si les rayons émis par le radium pouvaient exercer une pression sur une paroi. Or, pour une raison inexpliquée, le subtil montage était perpétuellement perturbé. Le « patron » se pencha lui-même sur le problème pour découvrir que le radium émettait en continu de la chaleur (d'où les déboires du malheureux étudiant) et d'une façon qui apparaissait quasi perpétuelle. Pour la première fois, l'énergie atomique se manifestait de manière concrète.

Mais l'expérience capitale sur le plan théorique du début du siècle fut celle de Rutherford en 1911 (une très grande date). Il faut comprendre qu'à cette époque on s'imaginait les atomes un peu comme des billes entassées les unes sur les autres ou flottant dans le vide dans le cas des gaz. Rutherford a l'idée de bombarder une mince feuille d'or par les particules alpha issues du radium (après les avoir diaphragmées) et l'on savait que ces particules sont 4 fois plus lourdes qu'un atome d'hydrogène et chargées positivement. Le radium les éjecte à grande vitesse, jusqu'à 20.000 Km par seconde. L'expérience se déroulait dans le vide et l'obscurité. Derrière la feuille de métal-cible était disposé un écran recouvert d'une substance phosphorescente pour repérer visuellement les impacts des particules alpha.

Que se passa-t-il ? La plupart des particules alpha traversèrent allègrement et en droite ligne la mince feuille de métal, ce qui était tout à fait logique pour des projectiles de cette qualité. Mais d'autres furent déviées ou même très déviées de leur trajectoire. C'était déjà troublant. Alors, par un trait de génie, Rutherford modifie son montage et place son détecteur non plus derrière la feuille de métal mais devant, c'est à dire du même côté que sa source de radium ; et à sa stupéfaction, il constate que certaines particules alpha, bloquées net par la feuille de métal, rebroussement chemin. « C'est comme si, tirant avec un revolver sur une feuille de papier de cigarettes, la balle avait ricoché vers moi » s'étonne-t-il.

Rutherford ne fut pas long à tirer les conclusions de ce comportement étrange des particules alpha : elles n'avaient pu ricocher que sur d'autres particules, bien plus lourdes et bien plus chargées en électricité positive qu'elles-mêmes. La notion de noyau atomique venait de naître et pour respecter le caractère neutre de l'atome, Rutherford imagina un cortège d'électrons gravitant autour de son noyau. Du point de vue de son volume, la matière était constituée pour l'essentiel de vide et toute sa masse se concentrait dans des noyaux minuscules comparés aux dimensions des atomes eux-mêmes.

Lorsque, grâce au secours de la mécanique quantique, elle fut améliorée par Bohr en 1913, cette image de l'atome constitua un prodigieux modèle explicatif pour des générations de physiciens et de chimistes.

3 – SA MAJESTÉ LE NEUTRON (expression de Georges CHARPAK)

Avant de poursuivre, il apparaît utile de dire quelques mots sur les appareils mis au point par les physiciens afin de mesurer les phénomènes entièrement nouveaux auxquels ils se confrontaient.

Au tout début on mit à profit la propriété qu'avaient les nouveaux rayons de rendre conducteur l'air qu'ils traversaient (d'où leur nom de rayonnements ionisants) et le vieil électroscope à feuilles fut mis à contribution. Mais de nouvelles étapes, que l'on peut condenser en quelques dates, allaient vite être franchies :

- 1909 : Geiger, un élève de Rutherford invente un détecteur d'électrons et de particules alpha qu'il ne cessera de perfectionner de 1913 à 1923.
- 1911 : Wilson commence à visualiser les trajectoires des mêmes particules, par une suite de très fines gouttelettes d'eau, dans sa « chambre de détente ».
- 1914 : Moseley, en exploitant les spectres de rayons X, classe les éléments selon la charge de leurs noyaux, confirmant largement la classification de Mendeleïev.
- 1918 : Aston construit le premier spectrographe de masse qui permet de classer les noyaux non plus selon leur charge mais selon leur masse.

Une surprise, qui allait prendre l'allure d'une contradiction, surgit des recoupements opérés entre toutes les mesures. Ce fut Soddy qui le premier en saisit toute l'importance.

Il faut dire que les physiciens classaient alors les éléments selon leurs propriétés radioactives, ce qui donnait lieu à une espèce de « botanique » dans laquelle seuls les spécialistes pouvaient se retrouver. On parlait ainsi des actiniums A, B1, B2, C et X, du mésothorium, de l'ionium, du radio-uraniumetc.

Soddy, en étudiant le mésothorium, l'actinium X et le thorium X, constata que ces trois noyaux possédaient la même charge et devaient donc partager, dans la classification de Mendeleïev, la même case, déjà occupée d'ailleurs par le radium ! Ces noyaux, champions inattendus de la cohabitation, furent qualifiés d'isotopes, terme qui peut se traduire approximativement par « au même endroit ». De plus on s'aperçut que les noyaux isotopes, quoiqu'ayant la même charge n'avaient pas la même masse. Cela remettait en cause l'idée que l'on se faisait alors des éléments comme étant des agglomérats de noyaux d'hydrogène (1 noyau d'hydrogène = 1 proton). Par exemple :

1 proton = hydrogène,2 protons = hélium,3 protons = lithium,et ainsi de suite jusqu'à 92 protons = uranium.

Cette théorie était d'ailleurs la consécration d'une idée du chimiste anglais Prout qui, en 1815, pensait que toute la matière était construite à partir de « briques » d'hydrogène.

Les seuls à se réjouir vraiment de l'arrivée des isotopes furent les chimistes qui voyaient enfin s'éloigner le casse-tête des éléments chimiques n'ayant pas une masse atomique « ronde », le plus tristement célèbre étant le chlore avec 35,5. Des fantaisies de ce genre avaient contribué au 19^{ème} siècle à envoyer aux oubliettes la théorie atomique pendant plus de 40 ans. Or cette masse curieuse de 35,5 s'explique par le mélange naturel d'un isotope 35 avec un isotope 37.

L'étude des isotopes permit de s'apercevoir que la plupart des noyaux « pesaient » plus lourd qu'ils ne le devaient. Prenons un exemple précis et simple : le noyau d'hélium possède 2 charges, sa masse atomique devrait donc être de 2 (2 protons), mais elle s'élève à 4. Pourquoi ? D'où vient la différence ?

Pour contourner la difficulté, certains échafaudèrent une théorie subtile selon laquelle les noyaux sont constitués non seulement de protons mais aussi d'électrons. Reprenons l'exemple ci-dessus avec cette nouvelle donne : le noyau d'hélium possède 4 protons et 2 électrons. Sa masse est de 4 (les protons), mais sa charge n'est que de : $(4+) + (2-) = 2+$. Élémentaire, mon cher Watson ! mais faux, comme nous le verrons ci-dessous.

Pendant que l'on se débattait avec les isotopes et leurs mystères, Rutherford en 1919, réalisait une expérience de tout premier plan (une de plus). Conservant pour projectiles les particules alpha qui lui avaient déjà si bien servi, il bombardait avec elles des noyaux d'azote dans des conditions d'extrême pureté des réactifs et démontra avec brio mais non sans difficulté qu'il obtenait

ainsi des traces d'oxygène et d'hydrogène. La première réaction de la chimie nucléaire (en fait la première transmutation) créée artificiellement venait d'être réalisée et pouvait s'écrire :



L'expérience de Rutherford fut accueillie dans l'enthousiasme. Désormais, la chasse aux noyaux était ouverte et ceux-ci allaient se faire copieusement canarder dans les années qui suivirent. Le tableau de chasse fut impressionnant, mais c'est seulement en 1930 que deux allemands, Bothe et Becker, levèrent le lièvre le plus intéressant. En exposant un échantillon de béryllium aux rayons alpha ils mirent en évidence une nouvelle radiation très pénétrante qu'ils prirent pour une espèce encore inconnue de rayons gamma.

Or à Paris, un couple de chercheurs, Frédéric Joliot et sa femme Irène (née Curie) s'intéressaient prodigieusement à tout ce qui concernait les radiations. Au début Frédéric, un jeune homme élégant, travaillait comme ingénieur dans l'industrie. Pourtant, vite lassé par la technique, il parvint à entrer à l'Institut du Radium, grâce à l'appui de Langevin, pour s'y livrer à sa passion : la recherche. Il ne tarda pas à épouser Irène Curie, la fille de la « patronne » et comme toujours en pareil cas, les ragots les plus malveillants circulèrent sur l'arrivisme du nouveau venu. Ils furent vite anéantis par les dons exceptionnels du jeune marié.

Dans une première étape, Frédéric et Irène reproduisirent et confirmèrent les résultats de Bothe et Becker. Eux aussi se crurent en présence d'un nouveau rayon gamma et pour pousser plus loin son analyse ils recherchèrent son influence sur les atomes d'hydrogène. Pour cela ils utilisaient un solide riche en hydrogène, la paraffine. Or, à leur profonde surprise, ils constatèrent, au cours de l'irradiation, que des protons (noyaux d'hydrogène) étaient éjectés du bloc de paraffine bien qu'aucun rayon gamma ne soit susceptible d'y parvenir.

Sans pouvoir valablement les interpréter, ils publièrent néanmoins leurs résultats expérimentaux.

Lorsqu'il lut l'article de Frédéric et Irène Joliot-Curie, Chadwick, un physicien anglais du laboratoire Cavendish à Cambridge, laissa exploser sa joie. Depuis presque dix ans il était sur la piste d'une particule-fantôme, le neutron, sans jamais réussir à la coïncider. D'abord il ne croyait pas que les noyaux puissent contenir des électrons, cela lui semblait contre nature. Ensuite il avait constaté dans sa chambre de Wilson que parfois des particules changeaient brusquement de direction, sans raison apparente, comme si elles avaient buté sur un obstacle invisible. Maintenant, grâce à l'information fournie par les Joliot, il tenait le bon bout et quelques expériences particulièrement bien montées et interprétées lui permirent de prouver sans ambiguïté que le rayonnement de Bothe et Becker n'était autre qu'un flux de neutrons, ces derniers ayant la même masse unitaire que les protons, mais dépourvus de charge électrique.

La découverte de Chadwick était capitale : non seulement elle fournissait une solution enfin satisfaisante pour la structure du noyau et pour les isotopes (qui ne diffèrent entre eux que par leur nombre de neutrons) mais en plus elle offrait aux expérimentateurs une particule-reine qui allait changer la face de la chimie nucléaire. La réaction découverte à leur insu par Bothe et Becker pouvait s'écrire :



Les Joliot-Curie furent un peu déçus d'être passés si près du but sans toutefois l'atteindre mais, comme le disait Chadwick lui-même, les expériences nucléaires sont une sorte de sport. Ils se consolèrent largement en 1934 en faisant eux aussi une découverte sensationnelle (qui leur valut

le Prix Nobel), celle de la radioactivité artificielle. En bombardant dans des conditions appropriées l'aluminium par des particules alpha, ils obtinrent du phosphore 30 radioactif :



Désormais la médecine et la recherche n'étaient plus tributaires des seuls radioéléments naturels, rares et chers.

4 - JUSQU'OUÙ PEUT-ON ENGRAISSER LES MAMMOUTHS ?

L'apparition du neutron ouvrit aux physiciens un horizon nouveau dans le cadre de l'étude du noyau. En effet le neutron (neutre par définition), pouvait s'approcher du noyau (positif) sans rencontrer l'obstacle des forces de Coulomb.

Dans la mise en œuvre du nouveau projectile c'est sans doute l'italien Enrico Fermi qui se montra le plus astucieux. Il prit pour cible un mastodonte : l'uranium. Pour se faire une idée de la masse de ce noyau, il faut imaginer que si l'on figure celui d'hydrogène par un homme de 75Kg, alors le noyau d'uranium se compare à un mammouth de près de 18 tonnes. De plus Fermi avait une arrière-pensée : il espérait par ce moyen accéder à des éléments plus lourds encore que l'uranium et de numéros atomiques plus élevés, inconnus dans la nature. Très sûr de lui, il avait baptisé par avance ses transuraniens : éka-rhénium, éka-osmium...

Au début tout alla pour le mieux : en percutant les noyaux d'uranium, les neutrons faisaient apparaître des éléments radioactifs (peut-être même trop !) et Fermi ne doutait pas qu'il s'agissait de ses fameux transuraniens. Encore fallait-il le prouver et pour cela isoler les radionucléides produits ; et là, c'était une autre paire de manches....Les isoler, il ne fallait d'ailleurs pas y songer car ils apparaissaient en traces infimes et ne se manifestaient que par leur radioactivité. Chimiquement parlant on pouvait seulement leur faire jouer le rôle de « traceurs » en ajoutant dans la bouillie radioactive obtenue un élément (sous forme d'un composé) non radioactif, par exemple du lanthane ou du baryum, et constater si le produit radioactif inconnu « suivait » ou non le lanthane ou le baryum au cours des minutieuses séparations chimiques. Et s'il « suivait » un élément, c'est qu'il présentait des propriétés chimiques comparables à celui-ci.

Pour se livrer à cet exercice hautement délicat, seuls deux laboratoires se situaient vraiment au top niveau : celui d'Irène Joliot-Curie à l'Institut du Radium de Paris et celui d'Otto Hahn à l'Institut de Chimie Kaiser-Wilhelm de Berlin. L'un et l'autre avaient irradié le thorium et l'uranium par des neutrons et tenté vainement de démêler les différents produits radioactifs obtenus.

Dans son travail Irène Joliot-Curie était assistée d'un stagiaire yougoslave, Pavle Savitch, et Otto Hahn de Lise Meitner et Fritz Strassmann. Fort de son prix Nobel de chimie, Frédéric Joliot s'était vu confier une chaire de chimie nucléaire au Collège de France et avait donc quitté l'Institut du Radium. Quant à Lise Meitner elle dut s'exiler précipitamment en 1938, victime de l'antisémitisme ambiant.

Pour ne pas se disperser, Irène Joliot-Curie s'était focalisée sur un émetteur de rayons bêta, assez facile à distinguer, de période 3h1/2 (temps au bout duquel la moitié de la radioactivité a disparu), qui « suivait » le lanthane et qu'elle supposait être un isotope du radium. Ce choix paraissait de plus original puisque l'élément en question n'avait pas été signalé par Otto Hahn. Or ce dernier qui avait élaboré une classification complexe des soi-disant transuraniens ne pouvait insérer

ce radium de $3h1/2$ dans le puzzle compliqué de tous ses éka-quelque-chose. Il écrivit donc à Mme Joliot-Curie en la priant poliment mais fermement de bien vouloir se rétracter.

Celle-ci le fit mais en partie seulement : elle admit que le radioélément qu'elle étudiait pouvait très vraisemblablement ne pas être un radium, mais maintint mordicus que sa période était de $3h1/2$ et qu'il suivait le lanthane dans les séparations chimiques.

Entre Paris et Berlin la controverse scientifique tournait au vinaigre. En mai 1938, lors d'un congrès de chimie à Rome, Otto Hahn confia à Frédéric Joliot qu'il était sur le point d'apporter un démenti définitif aux assertions de sa femme.

Piquée au vif, Irène, convaincue que son élément inconnu ne pouvant être du radium, était de l'actinium, réalisa une expérience extrêmement délicate, apprise de sa mère, consistant à séparer le lanthane de l'actinium : l'émetteur bêta de $3h1/2$ suivit le lanthane ; or ce dernier, de masse atomique 139, ne pouvait pas provenir de l'uranium. C'était à n'y rien comprendre.

Otto Hahn qui utilisait comme entraîneur non du lanthane mais du baryum (de masse atomique très voisine) en pensant que son transurien recherché était chimiquement proche du radium, lui aussi retroussa ses manches et sépara le baryum du radium : son soi-disant éka-radium suivit le baryum. Sonné, mais pas encore au tapis, il reprit avec une minutie extrême les expériences d'Irène Joliot-Curie : elle avait raison.

En tant que chimiste, tout portait Otto Hahn à dire : « J'obtiens du lanthane, j'obtiens du baryum. » Mais en tant que physicien, c'était impossible. A moins que...

Un peu à contrecoeur il se mit en devoir de publier ces résultats curieux avec une certaine hésitation (selon ses propres termes). Pourtant, en accord avec Strassmann, au moment de signer le bon à tirer (qui en principe est destiné aux corrections typographiques, non aux modifications de fond), il franchit le Rubicon : ils ont bien obtenu du lanthane et du baryum, la seule explication étant que, sous l'impact d'un neutron, le noyau d'uranium se casse en deux morceaux de masses sensiblement égales.

Lorsque paraît l'article de Hahn en janvier 1939, les atomistes capables d'en comprendre la portée et les conséquences se comptent sur les doigts d'une main. Fermi (déjà exilé aux USA), interrogé par son collègue Rabi sur les implications militaires inquiétantes de l'énergie atomique, lui répond : « balvernes ». Seul Szilard remue ciel et terre pour qu'aucun résultat ne soit plus publié par les démocraties.

Après avoir lu le papier de Hahn, Frédéric Joliot s'enferme dans son bureau plusieurs jours sans parler. Sa réflexion le conduit à deux premières conséquences capitales :

1. les deux noyaux produits par la fission seront vraisemblablement incapables d'héberger l'ensemble des quelque 146 neutrons du noyau d'uranium initial. Certains vont s'échapper et pouvoir être utilisés pour créer de nouvelles ruptures. C'est le principe de la réaction en chaîne.
2. la nouvelle réaction nucléaire doit conduire à la production d'une énergie colossale.

Dans une première étape il prouve la réalité physique de la fission. Estimant que l'explosion du noyau, par sa violence, doit projeter une partie des produits de fission hors de l'échantillon irradié, il recueille ceux-ci sur une feuille placée à 3cm de l'uranium.

Ce résultat indispensable étant acquis, il constitue avec Hans Halban et Lew Kowarski l'équipe la plus épatante dont on puisse rêver pour percer les secrets de la réaction en chaîne. Pendant 1an1/2, le trio va abattre un travail prodigieux : diffusion des neutrons dans l'eau, preuve que la fission émet des neutrons rapides, intérêt des neutrons lents, rôles de l'eau lourde et du carbone

comme modérateurs, contrôle de la réaction par le cadmium, constitution d'un stock d'uranium et d'eau lourde.....au printemps 1940, l'équipe Joliot n'était pas très éloignée de la construction d'un premier réacteur à eau lourde. Mais la débâcle de la France sera aussi celle de sa chimie nucléaire. In extremis, en juin 40, Halban et Kowarski pourront passer en Angleterre, emportant avec eux la précieuse réserve d'eau lourde.

C'est à Fermi, en décembre 1942 à Chicago, que reviendra le mérite de construire le premier réacteur par l'empilement de briques de graphite très pur incrustées d'uranium-métal, d'où le nom de « pile » utilisé longtemps pour désigner ce genre de dispositif.



EN GUISE DE CONCLUSION : ILS L'ONT BIEN MERITÉ

PRIX NOBEL

PHYSIQUE (1903) :	Henri Becquerel, Pierre & Marie Curie
CHIMIE (1908) :	Ernest Rutherford
CHIMIE (1911) :	Marie Curie
PHYSIQUE (1918) :	Max Planck
CHIMIE (1921) :	Frédéric Soddy
CHIMIE (1922) :	William Aston
PHYSIQUE (1922) :	Niels Bohr
PHYSIQUE (1926) :	Jean Perrin
PHYSIQUE (1927) :	Charles Wilson, Arthur Compton
CHIMIE (1935) :	Frédéric & Irène Joliot-Curie
PHYSIQUE (1938) :	Enrico Fermi
CHIMIE (1944) :	Otto Hahn

LES DÉBUTS OBSCURS DU GAZ D'ÉCLAIRAGE



Quoi de plus pénible, de plus attristant que cette demi-obscurité funèbre dans laquelle, par les interminables soirées d'hiver, les plus pauvres parmi nous doivent se résigner à végéter.

Martial Deherrypon

Aujourd'hui, pour obtenir de la lumière, où l'on veut, quand on veut, appuyer sur un bouton, quoi de plus naturel ?...Non, quoi de plus artificiel ! Il faut malheureusement une tempête ou une chute de neige exceptionnelles pour nous remettre un instant les yeux en face des trous en nous rappelant aux dures réalités de la condition humaine. Certains se souviennent peut-être de l'emportement tragi-comique d'un sinistré face aux caméras : « Comment ! Privés d'électricité ! C'est inconcevable ! » Eh oui, brave homme, privés d'électricité, comme la moitié de l'humanité (au bas mot) actuellement, comme nos arrière-grands-parents et tous ceux qui les ont précédés.

Jusqu'au début du 19^{ème} siècle, la chandelle, inventée (ou réinventée ?) seulement vers 1150 en Angleterre étant un luxe, la bougie le privilège des plus riches. La plupart des gens s'éclairaient chichement avec des lampes à huile fumantes et puant le graillon. De Gaulle, avec son humour au vitriol ne s'y trompait pas : pour stigmatiser le comportement rétrograde de ses adversaires, il les traitait de nostalgiques de la marine à voile et des lampes à huile...

En moyenne, l'homme dort un peu moins de huit heures par jour. Sous nos climats, une nuit d'hiver peut durer jusqu'à quinze heures. La comparaison de ces deux temps suffit à faire saisir l'importance de la lumière artificielle dont l'intérêt fut compris dès les origines de la civilisation. Non seulement l'éclairage permet de prolonger les activités humaines lorsque le soleil a disparu, mais encore il assure une relative sécurité, surtout dans les villes. Pour ne citer que Paris, ce n'est qu'en 1524 que l'on commence timidement à éclairer ses rues ; et seulement en 1667 qu'un éclairage public digne de ce nom tend à s'organiser, ce qui n'empêche pas le maintien du

couvre feu. Encore au 17^{ème} siècle, *Paris by-night* est un guet-apens. Pour la sécurité des spectateurs, les théâtres ferment à quatre heures. Par une fin d'après-midi d'hiver, avant même la cloche du couvre feu, La Fontaine se voit délesté de son manteau en pleine rue. Le fabuliste n'en perd pas pour autant sa bonne humeur légendaire : « Messieurs, vous ouvrez de bonne heure ! » lance-t-il à ses voleurs.

Je n'ai pas l'intention de développer ici l'histoire de l'éclairage, qui fait d'ailleurs l'objet d'un site web très intéressant et remarquablement illustré.

Mon propos, plus modeste, est de souligner la contribution de la chimie dans ce domaine, à travers l'apparition du gaz combustible et éclairant manufacturé. L'adjectif manufacturé a son importance car le gaz naturel semble avoir fait l'objet d'une exploitation depuis des temps indéterminés et sans doute très lointains. Ainsi, dans la région de Bakou, bien avant l'exploitation moderne et intensive que l'on connaît, certains emplacements du sol laissaient s'échapper des gaz de pétrole (vraisemblablement méthane, éthane et propane). Leur recueil s'effectuait de façon rudimentaire : sur l'emplacement du gisement on étalait et compactait une couche d'argile aussi imperméable que possible ; puis des petits trous étaient forés qui constituaient autant de foyers potentiels. Un ingénieux système de tubes constitués par des tiges végétales creuses, permettait même de transporter le gaz sur une courte distance.

Au 17^{ème} siècle une étape capitale va être franchie : la mise en évidence de la possibilité de fabriquer du gaz combustible de façon artisanale. En 1664 un anglais, James Clayton, s'aperçoit, en distillant de la houille, qu'il obtient un gaz inflammable et très éclairant. Cette constatation, pourtant essentielle, ne connut pas de suite industrielle dans l'immédiat. Toujours en Angleterre et 120 ans plus tard, lord Dundonald construit un atelier de fabrication de goudron par distillation de la houille. Le gaz produit apparaît comme un « déchet » particulièrement encombrant dont on se débarrasse en le brûlant à l'extérieur des locaux au bout d'une torchère. Seul le goudron présentait une grande valeur économique car il servait alors à calfeutrer les bateaux, tous en bois bien entendu.

Ce n'est qu'en 1790 que le français Philippe Lebon exprime pour la première fois clairement et sans ambiguïté l'idée qui allait révolutionner le monde de l'éclairage : utiliser des gaz combustibles pour obtenir de la lumière en abondance.

1 - LEBON : LA FILIERE BOIS

Encouragé dans mes premières recherches sur les combustibles, je m'en suis fait un objet de méditation. J'ai souvent contemplé mon bois se consumer, tantôt sans flamme, mais avec beaucoup de fumée, alors que je me chauffais très mal ; tantôt avec flammes mais peu de fumée, et alors je me chauffais bien.

Philippe Lebon

C'est vers 1790, lors d'un séjour à Brachay, son village natal, pour rendre visite à son père malade, que Philippe Lebon (1767 – 1804) comprend tout l'intérêt de l'éclairage au gaz en exposant un flacon rempli sciure de bois aux braises du foyer familial. L'année précédente il était sorti major de sa promotion à l'école des Ponts et Chaussées de Paris dont le programme comporte de solides enseignements tant en physique qu'en chimie.

A partir de ce moment et durant les 14 années qui lui restent à vivre, il va se consacrer corps et âme à son objectif : fabriquer du gaz pour l'éclairage et le chauffage. En réalité, Lebon aura toujours le plus grand mal à mener de front d'une part sa carrière d'ingénieur des Ponts et Chaussées et d'autre part le développement de son invention qui lui apparaît de très loin comme son

activité la plus intéressante et la plus importante. A cet égard les six années qu'il passera en début de carrière à Angoulême, loin de Paris et de son activité scientifique, seront vécues comme une véritable relégation.

Bien que dès le départ Lebon n'exclue pas, en principe, l'utilisation de la houille, c'est vers la distillation du bois qu'il s'oriente pour réaliser ses expériences.

Or à l'époque, le mot « distillation » désigne toute opération qui permet de recueillir des produits volatils par chauffage d'un corps ou d'un mélange. Bien sûr, la majorité des composants du bois sec ne sont pas distillables : il s'agit en effet pour l'essentiel :

- de la cellulose, de formule brute très voisine de $(C_{10}H_{10}O_5)_n$, la valeur n pouvant atteindre 10.000, ce qui correspond à une masse moléculaire d'environ 2 millions !
- des hémicelluloses, également des macromolécules, de composition élémentaire proche de celle de la cellulose, mais de masses moléculaires moins élevées.
- de lignine, elle aussi macromoléculaire, contenant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, avec la particularité de composer un grand nombre de noyaux aromatiques.
- enfin dans les résineux, on observe une faible quantité de résines, de l'ordre de 3%, qui seuls peuvent donner lieu à un vrai distillat.

On notera déjà que, contrairement à la houille, dans le bois même parfaitement sec, l'oxygène représente plus du tiers du poids total, ce qui est un handicap certain.

La réaction réalisée par Lebon est en fait une pyrolyse, ou craquage thermique, réalisé à une température que l'on peut estimer (Lebon ne l'ayant jamais mesurée) à 550 – 650 °C. De plus, compte tenu de la technique de chauffage de ses cornues, il est certain que l'homogénéité de cette température était loin d'être assurée au sein du milieu réactionnel. Tout chimiste vous dira qu'à 500 °C, en chimie organique, la sélectivité est un leurre.

Dès le départ le problème de l'épuration du gaz produit fut crucial pour Lebon mais jamais il ne put dépasser le stade du lavage à l'eau. Dans ces conditions, il obtenait :

- un gaz lavé, combustible et éclairant, mais renfermant encore de très nombreuses impuretés,
- une phase aqueuse, appelée acide pyroligneux, d'une odeur âcre insoutenable, formée de l'ensemble des produits volatils et solubles dans l'eau. Parmi les plus caractéristiques il faut citer : le méthanol (longtemps appelé alcool de bois), les acides acétique et formique, le phénol, des aldéhydes légers... la liste est longue,
- un résidu brun-noir et visqueux, insoluble dans l'eau, se rassemblant au fond de la phase aqueuse. Il s'agit de produits complexes, mal définis, de masses moléculaires élevées, résultant d'une longue série de réactions de craquage et de condensation non sélectives, pour la plupart radicalaires. Ce goudron constitue un précieux matériau pour le calfatage des navires lorsqu'il provient de résineux,
- enfin la cornue ne contenait pratiquement plus que du carbone (environ le tiers du poids initial) assimilable au charbon de bois.

Selon toute vraisemblance le gaz obtenu par Lebon renfermait principalement de l'hydrogène, du méthane, du monoxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'azote mais également une partie des composés de l'acide pyroligneux, non totalement éliminés par lavage. A noter que la présence de CO_2 est très gênante car elle tend à diminuer sensiblement le pouvoir éclairant du gaz fabriqué. Lebon lui-même appelle ce dernier « gaz hydrogène » nom qui va lui rester pendant près de trente ans.

A deux reprises l'inventeur proposera des démonstrations de son système d'éclairage à partir de son thermolampe, fournissant à la fois la lumière et le chauffage pour les habitations. Toutefois ces essais ne comportèrent aucune suite industrielle et commerciale. Plus que l'aveuglement du public et des autorités, si souvent accusé, il faut incriminer l'odeur épouvantable de ce gaz non épuré. Il est bien caractéristique à cet égard que dans son brevet de 1799, Lebon préconise de réaliser la combustion dans un appareil transparent clos avec arrivée de gaz frais, arrivée d'air et évacuation des gaz brûlés vers l'extérieur.

Voilà certainement la pierre d'achoppement du gaz d'éclairage à ses débuts : il pue encore plus que les lampes à huile de colza. A cet égard on comprend que les Anglais furent dès le départ plus indulgents pour le gaz car leurs lampes, alimentées à l'huile de poisson, constituaient déjà un record olfactif difficile à surpasser.

2 – MURDOCH : LA FILIERE HOUILLE

Les illuminations qui furent faites à Londres, pour célébrer la paix de 1814, donnèrent une occasion solennelle d'étaler à tous les yeux le spectacle du gaz. Les décors, motifs et devises en becs de gaz surpassèrent, par leur splendeur, tout ce qu'on avait vu jusque-là.

Louis Figuier

A la fin du 18^{ème} siècle, les Anglais n'étaient pas des bleus en matière de distillation de la houille. L'expérience de James Clayton remontait à 1664 et l'atelier de lord Dundonald fonctionnait dès 1786, un an avant que Lebon n'entre à l'école des Ponts et Chaussées. A partir de cette date les progrès vont se précipiter.

De 1792 à 1797, un industriel de génie, William Murdoch, qui connaissait les essais de Lebon, va établir les premières fondations d'un procédé de distillation de la houille en vue d'obtenir du gaz d'éclairage. Là encore le terme « distillation » est impropre car il s'agit principalement de réactions de craquage, d'autant plus que Murdoch conduisait, semble-t-il, ses essais dans des conditions thermiques plus sévères que celles de Lebon.

La houille est loin de n'être que du carbone. Pour 10 atomes de carbone on y compte 8 atomes d'hydrogène en moyenne provenant d'hydrocarbures aromatiques condensés dérivés du naphthalène, de l'anthracène, du phénanthrène et de leurs homologues supérieurs. En outre elle renferme toujours plus ou moins de soufre qui conduit, lors de la cokéfaction, à un gaz particulièrement toxique et malodorant : l'hydrogène sulfuré (SH_2).

Quoi qu'il en soit, Murdoch obtenait ainsi :

- Un gaz brut riche en hydrogène, méthane, monoxyde de carbone ; un peu de CO_2 ainsi que l'inévitable SH_2 ; des traces de mercaptans et autres impuretés. Murdoch qui ignorait bien sûr le détail de cette composition appelait tout simplement son gaz le *gas light* (terme plus convenable que gaz hydrogène). Il en retirait environ 250 livres par kilogramme de charge.
- Un goudron riche en composés aromatiques et polyaromatiques alors utilisé pour le calfatage et qui deviendra le produit de base de la carbochimie.
- Un résidu, le coke, restant dans la cornue, et dont la vente à elle seule couvrait le prix d'achat de la houille.

Une fois à peu près sûr de son coup, Murdoch, très opportunément, ne s'adresse pas aux particuliers mais aux industriels. En effet dans ce second cas, et surtout à l'époque, les utilisateurs di-

rects, c'est à dire les ouvriers, ne sont pas conviés à émettre leur avis sur les vertus ou les vices de l'éclairage fourni par le patron. Pour sa première démarche, il a la chance de rencontrer un industriel convaincu des bienfaits du progrès, James Watt, dont l'usine de Birmingham se voit peu à peu équipée, de 1798 à 1803, représentant la première réalisation industrielle de la nouvelle technologie.

Encouragé par ce succès initial, Murdoch poursuit sa prospection. Ainsi, en 1805 c'est une filature qu'il dote du nouveau système, équipé d'une cornue pouvant traiter 762 Kg par charge car, bien entendu le procédé fonctionne en discontinu.

Cependant les réussites de Murdoch vont attirer la concurrence, en particulier celle de F. A. Windsor, un anglais d'origine allemande, qui se lance dans la bataille avec une fougue, pour ne pas dire un culot, inimaginable. Pour réussir à rassembler des capitaux il promet monts et merveilles et jusqu'à plus de 12% de bénéfices par an. Sans se décourager des rebuffades, il se pend à toutes les sonnettes pour obtenir un privilège royal qu'il finit par décrocher en 1810.

En dépit du « battant » de Windsor la résistance du public reste vive, surtout à cause du risque d'explosion, plus symbolisé que réalisé par l'édification des premiers gazomètres jugés monstrueux. Malgré cet environnement peu favorable, la première usine non plus privée mais à vocation publique, est construite à Londres dans le quartier de Westminster en 1812. Les illuminations permanentes qui s'en suivirent commencèrent à convertir les londoniens éblouis aux mérites du gaz.

Mais l'Angleterre ne suffit plus à Windsor. En 1815 il franchit la Manche pour aller éclairer Paris. Ici aussi il se heurte à de fortes résistances mais rien ni personne ne peut arrêter ou décourager cet ardent entrepreneur. En guise de démonstration, il éclaire avec son système le passage des Panoramas, créant l'émerveillement des Parisiens, accourus en foule pour assister à l'événement qui resta longtemps gravé dans les mémoires. Ce fut ensuite le tour des galeries du Palais Royal, du Luxembourg, de l'Odéon, en dépit d'oppositions farouches et pas toujours désintéressées.

C'est sans doute avec le démarrage de l'installation de l'hôpital Saint-Louis que le point de non retour est franchi. Il faut dire que dès son origine le projet fut placé sous la houlette d'une Commission Scientifique à la compétence inattaquable, comprenant notamment le fameux savant Cagniard de la Tour. L'atelier fonctionnera à la satisfaction générale de 1818 à 1860. Pour une installation industrielle, quarante-deux ans de bons et loyaux services ne sont pas rien et justifient amplement la plaque commémorative, toujours visible sur l'un des murs de l'hôpital. L'année suivante c'est l'Opéra lui-même qui est éclairé au gaz sous la pression bienveillante de Louis XVIII qui assurait l'entretien de ce temple du lyrique sur ses deniers personnels. L'annonce du projet déclencha un beau tapage ! Aussi pour calmer ceux qui accusaient le gaz de fournir une lumière trop crue et d'enlaidir les femmes (sic), chaque bec fut habillé d'un élégant globe de cristal dépoli dont le modèle ne s'est pas démodé. Dès la première soirée le succès fut au rendez-vous. A partir de là les événements se précipitent : premier éclairage public, place du Carrousel, en 1818, suivi en janvier 1819 par celui de la rue de Rivoli. C'est à cette occasion qu'apparaissent les premiers candélabres, ou réverbères sur pied, indémodables et symbolisant à jamais la ville-lumière (bien que convertis depuis à l'électricité).

Pour être tout à fait exact il faut souligner que la percée de plus en plus rapide du gaz fut conditionnée, accompagnée, soutenue par les progrès remarquables de son épuration.

3 – LE DÉFI DE L'ÉPURATION

Je ne fais qu'une courte station au café pour prendre un verre d'eau sucrée, que je porte à ma bouche avec une heureuse lenteur, et dont l'évaporation d'un gaz délétère trahit par hasard les propriétés homicides. Cette eau, produit d'une source voisine, connue par sa salubrité, avait été corrompue par le brisement accidentel d'un conduit qui voiture, je ne sais pour quel usage, un air méphitique et empoisonné.

Charles Nodier

Jamais le « gaz hydrogène » ou « gas light » n'aurait pu s'imposer et se faire ouvrir toutes les portes, y compris celles des logements privés, sans la mise au point, longue et délicate, d'une suite de procédés destinés à le débarrasser de ses propriétés incommodes. Le succès de l'entreprise revient presque exclusivement à un ingénieur anglais, Samuel Clegg, disciple de James Watt.

À l'origine les défauts du gaz manufacturé par Murdoch étaient multiples :

- D'abord et surtout l'odeur, due pour l'essentiel au SH_2 .
- Le noircissement des peintures contenant de la céruse (carbonate basique de plomb) sous l'effet soit du SH_2 , soit de son produit de combustion le SO_2 . De cet inconvénient naîtra toutefois un progrès : le développement (modeste) des peintures à base de blanc de zinc, beaucoup moins toxiques et ne noircissant pas.
- L'excès de CO_2 qui tend à diminuer le pouvoir éclairant.
- Les résidus de goudron qui ont pour effet d'encrasser les canalisations.
- Enfin la présence d'aérosols et d'une manière générale de condensables qui, avec les fluctuations de température, présentent la fâcheuse propriété de se rassembler, en phase liquide, dans les parties basses de l'installation, provoquant de graves perturbations dans le fonctionnement général du réseau. L'expression populaire « Y'a d'eau dans le gaz » nous en est restée pour signifier une situation assez conflictuelle.

À noter que le monoxyde de carbone, bien que très toxique, n'est pas considéré comme un déchet car il participe activement à la combustion en ne donnant que du gaz carbonique (CO_2).

Dans une première étape, Clegg songe à se débarrasser de l'ennemi numéro 1, l'hydrogène sulfuré, en ajoutant du lait de chaux dans les cuves à eau des gazomètres. Les résultats sont plus que mitigés. Il apparaît vite que les gazomètres ne sont pas là pour jouer les épurateurs ; à chacun son rôle.

Aussi à partir de 1807 il met au point toute une série d'éléments d'épuration qu'il serait trop long de décrire en détail mais que l'on peut rattacher, d'abord à l'épuration physique, ensuite à l'épuration chimique.

A – épuration physique :

- Sitôt formé le gaz est lavé à l'eau dans un appareil situé au-dessus des cornues, appelé le barillet, permettant ainsi de le débarrasser de la majeure partie des goudrons et des composés ammoniacaux.
- Puis il passe dans un condenseur (encore appelé orgue), système ingénieux de tubes en U renversé à branches dissymétriques, placés au dessus d'une cuve à eau. Le gaz y poursuit son lavage mais surtout se refroidit et abandonne la majorité de ses condensats.
- Les aérosols que le gaz contient encore sont retenus par le passage à travers un filtre à coke.

B – épuration chimique :

Après son épuration physique, le gaz est brassé avec un lait de chaux (dans les premiers temps ce brassage se faisait à la manivelle !) afin d'éliminer H_2S et CO_2 selon les réactions :



Le rejet à l'égout du lait de chaux « usé » ayant occasionné plainte sur plainte, on adopta un système par voie sèche en faisant passer le gaz sur des lits superposés de foin et de chaux vive. La solution définitive fut trouvée par l'anglais Lamming qui inventa un épurateur chimique régénérable par l'oxygène de l'air et l'ammoniac, constitué d'oxyde de fer ferrique (Fe_2O_3) mélangé à de la sciure de bois.

Le gaz pouvait alors être déclaré bon pour le service et envoyé vers les gazomètres puis les utilisateurs.

Il fallait prendre garde pourtant à ce que tous ces appareils en cascade n'augmentent pas trop la pression au niveau des cornues. Ceci imposait bien souvent le recours à des compresseurs intermédiaires, assez rudimentaires à l'époque. Ainsi pour l'hôpital Saint-Louis, Cagniard de la Tour proposa, pour forcer le gaz à entrer dans un épurateur sans trop augmenter sa pression en amont, un ingénieux système en forme de vis d'Archimède inversée qui fut baptisé la cagnardelle.

Il est nécessaire de dire un mot sur les conditions de travail dans ces usines : elles étaient épouvantables. Le procédé de fabrication étant discontinu, le déchargement du coke des cornues et le chargement de la houille avaient lieu à chaud. A sa sortie le coke s'enflammait ; il fallait l'éteindre avec des seaux d'eau. Tout y était : chaleur, poussières, vapeurs irritantes, toxiques et cancérigènes.

Sur le plan économique le gaz s'imposa pour une raison très simple : plus d'efficacité des appareils d'éclairage pour un moindre coût. Un argument auquel les consommateurs ne résistent guère. A cet égard il est possible d'avancer des colonnes de chiffres. Deux suffiront. Le premier gazomètre de Murdoch représentait un volume de 8 m^3 ; en 1870 on avait dépassé le cap de 90.000 m^3 par gazomètre.

CONCLUSION : GAZ FRANÇAIS ? GAZ ANGLAIS ?

Les Français, toujours un peu chauvins, ont affirmé que seul Lebon avait inventé le gaz d'éclairage. Ce n'est pas tout à fait faux puisqu'il a le premier indiqué, nul ne le lui conteste, que l'on pouvait s'éclairer avec du gaz. Pourtant il serait malsain d'oublier certaines réalités :

- Murdoch a réalisé ses essais sur la houille très peu de temps après ceux de Lebon sur le bois.
- En choisissant le bois pour ses études et ses expériences, Lebon a misé sur le mauvais cheval. C'est la houille qui représentait économiquement le meilleur compromis, comme l'avenir l'a montré.
- En voulant mélanger la fourniture de lumière à celle de chaleur avec son thermolampe, il n'a fait que compliquer le problème. L'état on a encore besoin de lumière, et que faire de la chaleur.
- En visant au départ les particuliers pour diffuser son système, il n'est pas parvenu à convaincre. Murdoch fut mieux inspiré en s'adressant aux industriels.

- Enfin il n'a jamais pu lever l'épineux et crucial obstacle de l'épuration dont on doit la solution aux Anglais.

Avoir une idée, même lumineuse, est une chose, en réussir l'industrialisation en est une autre.

Dans son brevet de 1799 Lebon prévoyait l'utilisation de son gaz dans des moteurs à combustion interne. Là il fut un étonnant visionnaire. En effet, au cours des années 1940 – 1944 nos occupants firent main basse sur à peu près toute notre essence et tout notre charbon. Pourtant, dans leur grande mansuétude, ils nous laissèrent un peu de bois. On vit alors bourgeonner aux flancs de nos camionnettes et à l'arrière de nos « tractions » des poêles aussi inesthétiques qu'indispensables : les gazogènes, descendants directs des thermolampes de Lebon.



Philippe Lebon



LES JOURS FLAMBOYANTS DU PHLOGISTIQUE



On se prépare mal à comprendre le passé de la science si, après avoir feuilleté les écrits des maîtres d'autrefois, l'on se hâte de rivailler de quelques étrangetés ou absurdités apparentes qui s'y trouvent disséminées, en négligeant, par l'effet même de cette attitude dédaigneuse, de se familiariser doucement avec la pensée des anciens chimistes, de s'assimiler leur doctrine, bref, de comprendre véritablement une théorie que l'historien a justement pour tâche de faire revivre.

Hélène Metzger

Il est assez captivant d'évoquer en quelques pages ce que fut le phlogistique et comment ce dinosaure de la chimie, aujourd'hui disparu, vit le jour. Son existence demeure assez peu connue car sa gloire n'a duré que quelques décennies et il disparaît brutalement, sans laisser de traces palpables dans la chimie moderne qui le condamna sans appel, à la fin du 18^{ème} siècle, après l'accablant réquisitoire de Lavoisier.

A ce titre on peut dire que sa mort a été l'épisode le plus remarquable de sa vie ; sorte de roi Mausole, moins connu pour son règne que pour son tombeau.

1- UN ÉLÉMENT TOUT FEU TOUT FLAMME

Les corps qui passent communément pour être des éléments sont mêlés avec une infinité d'autres choses et, par là même, ils sont très composés.

Hermann Boerhaave

Chacun sait que pour construire une maison il faut des matériaux : briques, ciment, poutres, tuiles.....*Question* : quels matériaux la nature utilise-t-elle pour construire tout le monde matériel qui nous entoure : rochers, sables, sels, métaux, végétaux, animaux..... Les premiers à répondre furent Empédocle puis Aristote (voir *A l'aube de la chimie*). Ils distinguaient quatre éléments à partir desquels tout s'élabore : la TERRE, l'EAU, l'AIR et le FEU.

Leur proposition aura les reins suffisamment solides pour résister pendant deux millénaires sans être sérieusement contestée. En fait les alchimistes, en principe les premiers concernés, ne se souciaient guère d'un débat sur les éléments. Leur problème était ailleurs. Ils manipulaient un peu de tout mais plus particulièrement du soufre et du mercure dans l'espoir de faire de l'or. Quant au feu, pourvu qu'il fasse ronfler leurs athènes, sa nature intime importait assez peu.

Dès la fin du 15^{ème} siècle, le déclin de l'alchimie va accélérer la remise en cause de la philosophie des Anciens et relancer le débat sur les éléments. Les questions se font pressantes :

Premier exemple, **la terre**. C'est le principe commun de tous les minéraux ; elle se caractérise par sa densité, sa fixité, son insolubilité. En entrant dans la composition des corps, elle leur confère tout ou partie de ces qualités. Très bien, mais l'or ne se réduit pas à de la terre simple et banale. Ce serait trop beau. On suppose alors que les métaux sont des terres mercurielles, aussi nombreuses donc qu'il y a de métaux. Le principe de « singularité » de l'élément terre en prend un coup. Pire : le soufre (insoluble, dense, fixe) brûle sans donner de cendre. Est-ce une terre ou un feu ? Et le mercure lui-même qui n'est ni solide ni fixe, est-ce une terre ou une eau ?

Second exemple, **le feu**. D'une façon générale, les notions de chaleur, de température et de feu sont largement mêlées. La définition de ce dernier peut donc renvoyer selon les cas soit à la chaleur (toujours confondue avec la température), soit au phénomène de combustion, soit à la matière combustible elle-même, si bien que la signification du mot « feu » varie d'un auteur à l'autre, à telle enseigne qu'on en viendra à parler du feu-élément (en principe la chaleur, mais pas forcément), du feu-instrument (la combustion) et du feu-aliment (les combustibles).

Heureusement, l'unanimité se fait à peu près pour reconnaître au feu la vertu de provoquer, d'entretenir ou d'accélérer la plupart des transformations.

Au début du 16^{ème} siècle, Paracelse, selon son habitude iconoclaste, va purement et simplement balayer d'un revers de main les quatre éléments d'Aristote pour les remplacer par trois principes : le sel, le soufre et le mercure.

Notons que deux sur trois sont effectivement des éléments et qu'il n'est plus question de feu, sujet brûlant, pour lequel Paracelse adopte sans doute la sage maxime : pensons-y toujours, n'en parlons jamais. Pour une fois prudent, il se contente d'avancer sobrement que « tout ce qui brûle est soufre ».

Un siècle plus tard Van Helmont, peut-être dans un souci de simplification radicale, ne conservera que l'eau pour seul et unique élément, mais sa proposition suscitera plus de contradicteurs que de partisans.

En fait, les trois principes de Paracelse connurent une réelle faveur, jusqu'à ce que Becher (1635-1682) propose à son tour trois nouveaux principes : la terre vitrifiable, la terre grasse ou

sulfureuse et la terre mercurielle ; le feu apparaît comme une propriété émanant de la terre grasse....

Tout cela faisait désordre... Même le grand Descartes bafouille en prétendant que « le feu est un phénomène provoqué par les mouvements de la matière subtile ». Lorsque Stahl (1660-1734) proposera enfin une théorie à peu près cohérente, on comprend mieux à la fois son succès et les soupirs de soulagement qui saluèrent son arrivée.

2- FEU VERT AU PHILOGISTIQUE

D'après ces circonstances et ces points de vue, je crois être fondé à dire que : premièrement, relativement au feu, ce principe sulfureux est non seulement un être approprié au mouvement igné et même celui qui y semble uniquement destiné ; mais encore, à parler raisonnablement, ce principe est le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables. Cependant, hors de la mixtion, il ne donne pas de feu, il se dissipe et se volatilise en particules indivisibles ou, du moins, il produit simplement de la chaleur qui est un feu très divisé.

Georg-Ernest Stahl

Dans le flou très peu artistique qui règne jusqu'à la fin du 17^{ème} siècle dans la chimie (Lavoisier parlera d'obscurité la plus profonde), Stahl va apporter, au début du siècle suivant, sinon une lumière totale, du moins un peu de clarté.

Déjà sa critique des quatre éléments d'Aristote apparaît très habile : Stahl lui reproche d'avoir confondu et mélangé ce qui relève de la nature intrinsèque des choses et leurs qualités. Parler de solide, de liquide, d'air (nous dirions de gaz), de chaud, très bien ; mais confondre ces « qualités » de la matière avec son essence même, non. A tout prendre il préfère les éléments de Becher (son maître) avec une bonne dose d'interrogations et d'aménagements.

On voit bien par là que son profil n'est pas celui d'un doctrinaire obstiné car sa doctrine, ou plutôt ses « vues » comme il le dit lui-même, s'appuient sur des réalités. C'est ainsi qu'il rejette la possibilité des transmutations, non parce que sa théorie l'interdit, mais en vertu de ce que l'on pourrait appeler une contre-expérience. Depuis le temps qu'on s'emploie à les réaliser sans jamais y parvenir, leur existence doit être considérée comme extrêmement douteuse et un chimiste raisonnable perdrait son temps à poursuivre de telles chimères.

Ce souci de clarification s'observe encore dans la façon dont il sépare les éléments, qui entrent dans la composition des mixtes (nous dirions des composés), et les instruments, qui sont indispensables à la réalisation des mixtions sans y participer chimiquement. Ainsi il ne classe pas l'air et le feu avec les éléments mais avec les instruments. Nous verrons à cet égard le rôle très particulier qu'il fait jouer à l'air dans la genèse du feu. De la même façon il distingue avec précision un mixte d'un agrégé (par exemple un sel d'un cristal ou d'un bloc de ce même sel).

Toutefois ce qui nous intéresse particulièrement ici concerne l'extension et même la métamorphose qu'il réalise en partant de la seconde terre de Becher. Son approche va avoir le mérite de proposer une explication sinon exacte, du moins cohérente, du phénomène le plus énigmatique, le plus redoutable auquel se heurtaient les chimistes : le feu.

Fidèle à sa démarche, il définit un nouvel élément en précisant la liste de ses qualités (nous dirions ses propriétés) mais sans faire de ces qualités l'essence de l'élément lui-même. Cette liste est assez longue ; pourtant quelques traits suffisent à caractériser ce nouveau principe appelé à régner sur la chimie pendant presque tout le 18^{ème} siècle, le philogistique :

- Il se trouve à l'état combiné (mixtes) dans tous les corps combustibles, y compris les métaux.
- La chaleur a pour effet de décomposer les mixtes contenant du phlogistique, ce dernier s'échappe alors, déterminant l'apparition de chaleur et de flammes ; **mais** à une condition indispensable : qu'il puisse être entraîné par l'air, sinon il reste solidement fixé dans les mixtes.
- Il détermine généralement la couleur et l'odeur des mixtes dans lesquels il se trouve présent, par exemple l'odeur de nombreuses substances végétales.
- Il n'a guère de disposition à s'unir à l'eau, mais en revanche se combine très facilement et très étroitement avec les substances solides pour donner, par exemple, le charbon et le soufre.
- Enfin, le phénomène de combustion ne le fait pas disparaître, il est indestructible.

Au travers des propriétés de son nouvel élément, Stahl réalise une synthèse brillante entre les notions de feu-phénomène et de feu-aliment. Grâce à lui il explique la combustion, mais aussi l'alimentation du feu, avec cette particularité tout à fait novatrice d'un aliment-élément conservé au cours de la réaction. Cela nous rappelle quelque chose.

Par ailleurs, le dégagement du phlogistique à partir du mixte phlogistiqué, sous condition expresse qu'un milieu puisse le recevoir (en l'occurrence l'air), renvoie irrésistiblement à une règle moderne concernant le déplacement des équilibres.

L'audace de Stahl excita bien quelques murmures, mais ceux-ci furent rapidement noyés sous un flot de louanges le félicitant d'avoir enfin trouvé le moyen de concilier des points de vue que l'on croyait inconciliables. Lorsque Lavoisier voudra imposer sa propre théorie, il ne trouvera pas en face de lui un système vieilli, usé, à bout de souffle mais, au contraire, il devra s'attaquer à une doctrine jeune, vivace et en plein crédit.

3 - UN FEU ROULANT DE QUESTIONS

Les chimistes sont loin de s'accorder sur les principes généraux de leur science. Les polémiques concernant la théorie sont souvent très vives et ils perdent à se disputer un temps qu'ils pourraient plus utilement occuper en travaillant.

Tobem Bergman

Personne, quel que soit son succès, n'est à l'abri de la Critique. Celle-ci n'a pas manqué d'interroger Stahl et l'on trouvera ci-après les réponses du grand théoricien de la chimie.

La Critique : Becher qui comme vous ne croyait pas à l'élément feu, tout au moins au sens que lui donne Aristote, avait proposé l'existence d'une terre combustible ou terre sulfureuse. En quoi le phlogistique s'en distingue-t-il ?

Georg-Ernest Stahl : Lorsque mon Maître Becher parlait d'une terre combustible, il supposait que cette terre disparaissait lors des combustions. Le phlogistique, lui, n'est pas un combustible, il est en quelque sorte la combustion même ; il résiste à tout y compris au feu, il est indestructible.

L.C. : La combustion même ?

G-E.S. : Oui. Je prends un exemple. Si vous chauffez du charbon qui est un mixte très riche en phlogistique, ce dernier va s'exhaler du charbon et déterminer la chaleur, les flammes, enfin tout ce qu'on appelle le feu. La survenue de cette nouvelle chaleur provoque une nouvelle génération

de phlogistique et ainsi de suite. C'est pourquoi un incendie peut se propager à une vitesse terrifiante.

L.C. : Pourtant lorsqu'on chauffe du charbon en vase clos, il ne brûle pas. En revanche, lorsqu'avec un soufflet on projette de l'air sur du charbon incandescent, il brûle de façon beaucoup plus vive. N'est-ce pas l'air qui est l'élément déterminant ?

G-E.S. : (*sourire*) Je connais ce vieux débat et je pensais qu'il était clos depuis longtemps. Vous prenez l'apparence pour la réalité. Nous savons maintenant que l'air est incapable de se fixer dans les mixtes, il est trop subtil, trop volatil, trop élastique pour cela. C'est un instrument, non un élément. En tant qu'instrument il joue un rôle capital mais purement physique, tout comme votre soufflet qui lui non plus ne participe pas au phénomène chimique. Il permet au phlogistique de s'échapper du charbon : sans air pour le recevoir, pas de phlogistique et donc pas de feu. C'est le principe de l'éteignoir à chandelles : le phlogistique ne pouvant plus se répandre dans l'air de la pièce, la flamme s'éteint.

L.C. : Si le phlogistique, lors des combustions, quitte les corps combustibles pour rejoindre l'air dans lequel il reste dispersé de façon permanente, bientôt il n'y aura plus de phlogistique sur terre et donc plus de combustion possible.

G-E.S. : Précisément, il n'y reste pas. Observez les conifères, les résineux. Ils poussent dans le sable, parfois sur des rochers, en tout cas dans des terres dépourvues de combustible, avec des racines proches de la surface du sol. Prenez leur sève, leur résine : elle brûle facilement et presque totalement, elle regorge de phlogistique ; sans parler de leur bois. D'où vient-il ? A l'évidence de l'air. Comment ? C'est à la science des êtres vivants de nous l'expliquer ; beau sujet de réflexion pour elle.

Ce que je viens de vous dire des résineux peut être étendu peu ou prou à tous les végétaux ; et de là le phlogistique passe dans le règne animal et même minéral (charbon de bois, charbon animal). Il faut donc considérer qu'il existe un cycle du phlogistique comme nous connaissons un cycle de l'eau.

L.C. : Cet élément, le phlogistique, qu'est-ce en réalité. A-t-on pu l'isoler ? L'a-t-on vu ?

G-E.S. : Ce que je puis affirmer c'est que le phlogistique procède d'un principe subtil très divisé ; ce qui ne veut pas dire qu'il soit absolument étranger à nos sens. Remarquez comme l'odeur du feu se perçoit de loin avant que progressivement le phlogistique, qu'en fait vous sentez, se dilue de façon telle dans l'air qu'il devienne inaccessible à votre odorat. En fait il ne se manifeste concrètement, chimiquement, que dans les mixtes, au cours des combustions et des calcinations. Ce n'est donc qu'indirectement qu'on peut le mettre en évidence. Il n'est pas le seul dans ce cas et, à cet égard, je dirais même qu'il se trouve plutôt en bonne compagnie.

On n'a jamais vu le phlogistique, me dites-vous. Avez-vous vu les forces d'attraction de Monsieur Newton ? Vous a-t-il expliqué comment un corps peut en attirer un autre à distance, c'est à dire agir là où il n'est pas ?

Il faut laisser le temps à la science d'avancer et il n'est pas raisonnable d'exiger des réponses immédiates à toutes les questions.

L.C. : Vous parliez à l'instant des calcinations. N'est-il pas un peu hardi de les assimiler à des combustions ? Une telle extension en a choqué plus d'un.

G-E.S. : Les calcinations représentent un cas d'école. Elles ont plus fait pour mettre en évidence le phlogistique que les combustions proprement dites. Lorsque vous chauffez du plomb ou de l'étain, il se forme à leur surface une pellicule de chaux. Par agitation du métal en fusion vous pouvez le transformer en totalité. Or je dis que le métal initial contient du phlogistique et que la chaux obtenue n'est autre que du métal déphlogistiqué. Je le dis et je le prouve ; car si vous chauffez cette chaux avec un corps suffisamment riche en phlogistique pour lui en céder (du charbon par exemple), alors vous reformez le métal initial, vous avez débrûlé la chaux.

Notez au passage que pour réaliser la calcination, le métal fondu doit être remué en permanence, afin de permettre au phlogistique de s'échapper dans l'air.

L.C. : Pour en rester sur les calcinations qui semblent vous passionner, on sait depuis longtemps que le poids de la chaux produite est plus élevé que celui du métal initial. Comment se fait-il que ce dernier s'alourdisse en perdant son phlogistique ?

G-E.S. : Honnêtement, je ne connais pas encore de réponse totalement satisfaisante à cette question. Plusieurs hypothèses circulent, mais ce ne sont que des hypothèses. Notez qu'on pourrait tout aussi bien se demander pourquoi il s'allège en étant lié au phlogistique. Je crois que cette piste est actuellement étudiée en France à Dijon. En effet, rien dans notre doctrine chimique ne permet d'affirmer qu'un élément conserve exactement sa pesanteur en passant d'un mixte à un autre mixte.

En fait, je ne vous cache pas que toutes ces arguties me paraissent assez secondaires. L'important n'est-il pas que l'existence du phlogistique ait été démontrée et bien démontrée ?

Lorsque, en 1684, Monsieur Newton nous a annoncé tout de go qu'un même lingot de plomb pesait quatre-vingt fois plus lourd sur Terre que sur la Lune, tout le monde a crié merveille. Vous comprendrez que je sois un peu agacé que l'on vienne, après ça, me chicaner pour quelques onces de trop dans mes chaux métalliques.

Pour en terminer sur le sujet, je vous dirai tout net que la chimie – en tout cas la mienne – n'est pas la science des poids ; c'est une science très largement qualitative. Si vous prenez deux quantités pondéralement égales, l'une d'eau, l'autre de mercure, elles n'en sont pas chimiquement identiques pour autant. Ce sont leurs qualités qui font leur différence, y compris et surtout leurs qualités à former des mixtes. Je conçois parfaitement qu'un poissonnier qui vend sa marée au poids, porte à cette mesure un intérêt tout particulier. Mais, excusez-moi, mon laboratoire n'est pas la halle aux harengs.

ÉPILOGUE : FEU LE PHLOGISTIQUE

Dans la soirée du 24 décembre 1800 une machine infernale explose à Paris, ravageant la rue Saint Nicaise. L'attentat visait le Premier Consul qui, avec sa baraka habituelle, s'en tire sans une égratignure. Immédiatement, Fouché prend l'enquête en mains. Après plus de deux cents ans elle demeure un modèle de genre. Les indices sont minces, pour ne pas dire inexistant. Dès le lendemain, il lance ses limiers quadriller tout Paris pour lui rapporter cette information : quels faits inhabituels se sont produits dans l'ensemble des quartiers de la capitale, le jour de l'attentat.

Le soir, au rapport, les nez s'allongent, la moisson est maigre :

- Rien... Rien... Rien... puis :
- Rien, sauf un détail insignifiant.

Fouché coupe sèchement.

- Monsieur, dans une affaire criminelle, il n'y a pas de détail insignifiant.

Il avait raison. L'exploitation judicieuse de l'information soi-disant sans valeur (une petite fille a disparu) va permettre d'identifier l'un des conspirateurs.

La chimie ressemble parfois à une enquête policière. Les stahliens avaient cru pouvoir évacuer le « détail insignifiant » que représentait pour eux l'augmentation de poids au cours des calcinations. Jusqu'au jour où Lavoisier le prit pour un fait capital et, en l'exploitant habilement fit « tomber » le phlogistique (voir *Le roman de l'atome*).

Jeté à bas d'un seul coup le phlogistique ? Pas si sûr ! Pour expliquer les combustions, Lavoisier avait remplacé une réaction de décomposition fausse (celle du combustible) par une réaction d'addition vraie (celle de l'oxygène avec le combustible). Mais les combustions produisent de la

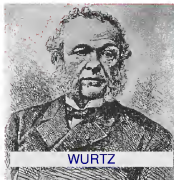
chaleur, c'est d'ailleurs leur principal intérêt. D'où vient-elle ? Dans le système de Stahl, pas de problème : l'émission de chaleur est liée à celle du phlogistique. Mais dans celui de Lavoisier ? Ce dernier fut contraint d'inventer un nouvel élément, le calorique. D'où venait-il ? Il n'apparaissait tout de même pas par génération spontanée au moment de la combustion ? Non, nous explique Lavoisier, il vient de l'oxygène mais on ne peut le mettre en évidence car il est impondérable..... On retombait de fièvre en chaud mal. Ses détracteurs eurent beau jeu de se gausser en faisant remarquer que le calorique n'était en partie qu'un ersatz du phlogistique. Leurs critiques étaient néanmoins un peu trop sévères. D'abord Lavoisier avait raison sur le plan strictement réactionnel ; ensuite il faut souligner, à sa décharge, qu'au 18^{ème} siècle les notions comme feu, chaleur, température, chaleur spécifique, conductibilité thermique, s'entrelaçaient dans un joyeux mic-mac. Quant à celles d'enthalpie et d'entropie, pourtant indispensables, elles n'existaient même pas.

Il faudra attendre la seconde moitié du 19^{ème} siècle pour que les premiers succès de la thermo-chimie, et surtout ceux de la thermodynamique chimique, sonnent le glas définitif de tous les succédanés du phlogistique.



Georg-Ernest Stahl

DU RADICAL A LA VALENCE



Le but le plus élevé de la chimie est de découvrir la constitution des corps, de déterminer le groupement et les relations mutuelles des atomes, de définir, par conséquent, le rôle que joue chacun d'eux à l'égard de ses voisins. Et si, parmi ces atomes, il en est qui n'aient pas épuisé leur capacité de combinaison, il faut les distinguer des autres et les marquer d'un signe caractéristique. Cela sera d'un grand secours pour les formules de constitution et pour l'interprétation des réactions chimiques, car il ne faut pas oublier que les propriétés des corps sont fonction de leur constitution.

Adolphe Wurtz

Très tôt les chimistes ont utilisé des formules pour désigner les composés (formés à partir des éléments), non pour faire joli mais parce qu'elles répondaient à un vrai besoin que l'on peut exprimer ainsi :

La formule doit non seulement renvoyer à la composition élémentaire du composé mais aussi, et peut-être surtout, aux réactions, aux transformations que l'on peut en attendre. Ce n'est donc pas seulement un moyen d'identification, ni même de description, c'est également un outil d'explication et de prévision des propriétés chimiques. Ce second aspect présente un intérêt capital. A partir de la seconde moitié du 19^{ème} siècle, son étude approfondie va conduire à l'une des notions les plus fécondes que la chimie ait connues : celle de valence des éléments (alors appelée atomécité).

Avant de raconter son histoire il est indispensable de préciser, de faire comprendre, qu'une formulation, même identique, n'a pas la même signification au cours du temps. Prenons un exemple très simple. Lorsque nous lisons HCl nous disons : c'est un atome d'hydrogène chimiquement lié

à un atome de chlore, donc une molécule d'acide chlorhydrique. Mais au début du 19^{ème} siècle, pas du tout. La même formule voulait dire : c'est de l'hydrogène lié chimiquement à du chlore. Le renseignement était déjà précieux puisque l'on savait ce que contenait ce composé, ce qui n'est nullement évident, et que l'on pouvait séparer, au cours des réactions, l'hydrogène du chlore. En revanche, le symbole Cl signifiait : quelles que soient votre astuce et vos capacités, jamais vous ne tirerez de ça autre chose que du chlore.

Lorsque les idées de Proust (Joseph) se répandirent, on jugea opportun d'intégrer sa loi des proportions définies dans la formule en posant $H=1$ et $Cl=35,5$ à titre d'équivalents-poids (toujours dans notre exemple). Cela signifiait que dans l'acide chlorhydrique, il y a toujours en poids 35,5 fois plus de chlore que d'hydrogène. Mais rien de plus. Vous voyez qu'on est loin de la théorie atomique.

Or les atomistes n'auront de cesse de détourner, de polluer, de pousser à la collaboration ces formules pour leur faire dire autre chose, en l'espèce que HCl signifie un atome d'hydrogène lié chimiquement à un atome de chlore.

Non seulement la signification évolue, mais également pour certains corps la façon même de les formuler (Berzélius²⁹ changera trois fois de mode de notation). Aussi, par un souci de compréhension, chaque fois que cela sera possible sans trop bousculer les idées alors en vogue, j'utiliserai notre notation moderne.

Il est cependant un point pour lequel je me vois (sans regret) contraint de résister aux sirènes de la modernité en continuant à appeler l'hydrogène par son nom de même que l'oxygène, le chlore et tant d'autres. Certes le dioxygène est plus facile à « inventer » qu'un catalyseur capable d'activer sélectivement l'une des quatre liaisons carbone-hydrogène du méthane. Pourquoi alors ne pas poursuivre en appelant l'ozone trioxygène, le fer polyfer (tous ses atomes étant liés), l'éthane diméthyl, le benzène triacétylène (cela nous rajeunirait), etc...D'ailleurs on aurait pu faire mieux pour épater les badauds en utilisant des termes plus savants comme hydruure d'hydrogène ou nitruure d'azote, mais ne désespérons pas. Notre bonne vieille soude ayant acquis le statut enviable d'hydroxyde de sodium, je suis stupéfait de voir l'eau faire encore de la résistance, et à cet égard je soupçonne une sourde rivalité, aboutissant à un match nul, entre les partisans de l'hydruure d'oxygène et ceux de l'oxyde d'hydrogène. Peut-être se mettront-ils un jour d'accord pour hydroxyde d'hydrogène.

Bref, que l'on me pardonne, même dans le même panier, je continuerai à appeler deux chats deux chats, et non un dichat.

1 – LA CONTROVERSE DES SUBSTITUTIONS

On donne le nom de radicaux à certains corps composés qui, n'existant pas à l'état libre pour la plupart, seraient susceptibles de jouer dans les substances organiques le rôle de corps simples.

Auguste Laurent

En France, depuis Beaumarchais, tout finit par des chansons. Pour les substitutions, tout commence par un bal donné aux Tuileries, au début de 1830, donc à la fin du règne de Charles X. La soirée se trouvait illuminée par une forêt de magnifiques bougies ; mais bientôt les invités furent obligés de fuir les salons, pleurant, toussant, crachant, au bord de l'asphyxie.

²⁹

Jöns Berzélius (1779-1848)

Appelé comme expert afin d'élucider le phénomène, le jeune chimiste Jean-Baptiste Dumas découvre que la combustion des royales bougies dégage de l'acide chlorhydrique. Plaisanterie de très mauvais goût ? Attentat ? Non : excès de zèle. Nous sommes à l'époque du triomphe du chlore comme agent de blanchiment et le fabricant a cru bon de traiter la cire des bougies par le chlore afin de leur donner une belle blancheur nacrée. S'il comptait se faire bien voir de son Prince, le résultat n'a pas été à la hauteur de ses espérances.

D'abord Dumas constate que la cire ne contient pas de chlore libre. Ce dernier s'est donc chimiquement fixé à la cire au cours du traitement, très vraisemblablement en remplaçant, en se substituant à certaines parties de celle-ci ; hypothèse vérifiée expérimentalement : le chlore peut se substituer à l'hydrogène de la cire.

Ce n'était qu'un simple incident. Pourtant l'étude des substitutions allait bientôt se heurter de front à la théorie la mieux établie de la combinaison chimique, celle du chimiste suédois Berzélius. Ce dernier considérait que toute liaison chimique suppose une attraction électrique due à un dipôle (d'où le nom de liaison dipolaire) ; par exemple l'acide chlorhydrique résulte de la liaison du chlore négatif avec l'hydrogène positif. Par conséquent aucune liaison ne peut exister entre deux éléments du même signe. Cette position dogmatique et fautive empêchera Berzélius de s'engager à fond en faveur de l'atomisme, sa théorie restant corpusculaire, sans plus. Dans son œuvre il louvoie constamment en employant indifféremment les termes atome, particule, molécule, équivalent, nombre proportionnel, volume. Lorsqu'il se voit contraint d'écrire H_2 (impossible selon sa théorie²⁴), il recourt à un artifice en écrivant un H barré et non H_2 .

Au demeurant c'est un travailleur infatigable qui domine la chimie de son temps, à telle enseigne que dès 1818 il publie un tableau des poids atomiques qu'il peaufinera en 1833. Or sur 52 poids atomiques publiés par Berzélius 42 soit plus de 80% sont parfaitement cohérents avec ceux utilisés de nos jours. Et encore les 10 restants concernent pour la plupart des éléments peu connus ou peu utilisés à l'époque, comme le vanadium, l'uranium, le thorium, le zirconium...

Quel est le secret de son succès ? Berzélius a eu l'intelligence de s'appuyer sur trois principes vrais :

- l'hypothèse d'Avogadro et la loi des volumes de Gay-Lussac
- la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit
- l'isomorphisme de Mitscherlich

Les points 1 et 2 ont été évoqués dans *Le roman de l'atome*. Pour le 3^{ème}, il s'agit de considérer que si deux composés, par exemple le carbonate de calcium et le carbonate de zinc, cristallisent sous la même forme, cela démontre que leurs formules moléculaires sont très semblables. Mitscherlich lui-même le dit encore plus clairement : « Le même nombre d'atomes combinés de la même manière, produisent la même forme cristalline ; et cette même forme cristalline est indé-

²⁴

Il n'est pas le seul à nier l'existence des gaz diatomiques. Ainsi Dumas lui emboîte le pas, sans nous faire grâce de ses états d'âme : « Prenons un litre de chlore et supposons qu'il renferme 1000 atomes, un litre d'acide chlorhydrique devra encore en renfermer autant. Or, 1 litre d'hydrogène = 1000 atomes et 1 litre de chlore = 1000 atomes forment 2 litres d'acide chlorhydrique = 2000 atomes. Mais chaque atome de chlore en se combinant avec un atome d'hydrogène n'a pu produire qu'un atome d'acide chlorhydrique ou 1000 atomes en tout : il faut donc admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se sont coupés en deux pour former les atomes d'acide chlorhydrique. Chacun de ces derniers se compose donc d'un demi atome de chlore et d'un demi atome d'hydrogène. » Ouf !

Le laïus de Dumas pourrait s'intituler : *Les demi atomes ou pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué*. En effet dès 1811 Avogadro a proposé la bonne solution.

pendante de la nature chimique des atomes et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes. »

Quand vers la fin des années 50, soit dix ans après sa mort, la notation deviendra une véritable pagaille, beaucoup de voix s'élèveront pour en revenir à celle de Berzélius, ce qui représente un bel hommage posthume rendu au grand savant suédois.

Au début les substitutions ne dérangent guère la théorie de la liaison dipolaire de Berzélius. C'est Auguste Laurent (1807-1853), élève et préparateur de Dumas, qui va mettre le feu aux poudres avec l'« invention » du radical. Voici pourquoi :

Avant Laurent personne ne pouvait croire sérieusement qu'en substituant, par exemple, un atome de chlore négatif à un atome d'hydrogène positif, le reste de la molécule restait inchangé. Il devait y avoir, au cours de la réaction, un profond remaniement de l'ensemble et, au bout du compte, le principe de dipolarité demeurait respecté.

Non, dit Laurent, le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un atome de chlore ne modifie en rien le reste de la molécule et ce reste se comporte comme un tout, inchangé au cours de la réaction, c'est un radical.

Au début Dumas trouve intéressante la proposition de son élève et même la soutient, conscient malgré tout d'une difficulté. Si l'on appelle R le radical de Laurent, et s'il reste inchangé au cours de la réaction on a, avant substitution HR soit H⁺R⁻ (dipôle) et après CIR soit C⁺R⁻ (dipôle). Or R ne peut être tantôt positif et tantôt négatif au gré des besoins. Il faut choisir. La notion de radical est donc totalement incompatible avec le dipôle. Ce sera l'un ou l'autre, Laurent en est parfaitement conscient. Il est jeune et naïf. Il croit qu'il va gagner parce qu'il a raison. Or, à court terme, ce ne sont pas les idées vraies qui triomphent, ce sont celles des gens influents.

De Stockholm, la statue du Commandeur donne de la voix. En 1836 Berzélius est au faite de sa gloire. Chaque année il publie ses *Rapports* dans lesquels il résume et commente tout ce qui s'est passé d'important en chimie au cours des douze derniers mois. Ne pas y figurer c'est être rejeté dans les ténébreuses extérieures. Or il y éreinte la théorie des radicaux et conclut par cette exécution capitale : « Je crois qu'il est inutile que les *Rapports* s'occupent à l'avenir de pareilles théories ».

Il faut admirer l'œuvre de Dumas, elle est immense et souvent originale. Il est plus difficile d'admirer Dumas, c'est un carriériste doublé d'un caractère assoiffé d'honneurs²⁵. Il évalue vite la menace d'être censuré par Berzélius. Alors, pour se dédouaner il charge son élève Laurent, le désavoue, le chasse. Il clame que cette opinion ne le concerne pas, qu'il a toujours dit le contraire, qu'il a toujours été un bon croyant en liaison dipolaire. On dirait un accusé aux abois cherchant à éviter le bûcher dans un procès en sorcellerie. Pas brillant.

Pourtant il continue, mais au plus petit bruit, à étudier les substitutions et en 1839 il tombe sur un composé, prévu par Laurent, l'acide trichloracétique, obtenu à partir de l'acide acétique. La découverte est capitale car l'acide trichloracétique possède pratiquement toutes les propriétés chimiques de l'acide acétique. Comment si la molécule a été bouleversée de fond en comble par la triple substitution aurait-elle pu conserver ses propriétés chimiques initiales ? Dumas ne peut plus se taire. Même s'il essaye de temporiser en évoquant un « type » acide acétique pour éviter le

25

Jean Baptiste Dumas (1800-1884). Il sera (la liste est impressionnante) : membre de l'Assemblée Nationale, sénateur, président du conseil de la ville de Paris, directeur de la Monnaie, Académicien.

mot diabolisé de radical, le choc frontal avec Berzélius, si longtemps redouté et différé, apparaît inévitable. Liebig²⁶ prend fait et cause pour le chimiste suédois et dans un libelle ironique traite Dumas, ou peu s'en faut, de Docteur Charlatan. Lui, Dumas !

Mais trois ans se sont écoulés et Dumas n'est plus seul. L'idée de Laurent a creusé son sillon. Gerhardt, par exemple, au début hostile à la théorie des radicaux, s'est laissé peu à peu convaincre. Il étudiait la synthèse des esters²⁷ ce qui revenait à condenser un acide organique sur un alcool avec élimination d'eau. Or l'ester obtenu peut être hydrolysé en redonnant intacts l'acide et l'alcool initiaux. La réaction n'avait en rien tout cassé, tout chamboulé et dans l'ester devaient donc se trouver les « résidus » de l'acide et de l'alcool. Pour Gerhardt, il est clair que ses résidus ressemblent comme des frères aux radicaux de Laurent.

En fait la querelle, tantôt ouverte, tantôt larvée, ne s'éteignit qu'en 1848 avec la mort de Berzélius. Son intérêt théorique allait d'ailleurs devenir dérisoire car un chimiste anglais de génie, Alexander Williamson (1824-1904), va transcender la notion de radical et porter le débat sur un plan plus élevé, à partir de 1851-1852, en développant la chimie des types.

2 - WILLIAMSON : LE GÉNIE DES TYPES

Sans cesse, l'expérimentateur met à jour des faits jusque-là insoupçonnés et formule des lois nouvelles, et, sans cesse, afin que l'esprit humain puisse emmagasiner ces richesses, le théoricien imagine des représentations plus condensées, des systèmes plus économiques ; le développement de la Physique provoque une lutte continuelle entre la nature qui ne se lasse pas de fournir et la raison qui ne veut pas se laisser de concevoir.

Pierre Duhem

Pendant que Gerhardt se livrait aux joies de l'estérification, Williamson, de l'autre côté de la Manche faisait de même concernant l'éthérification. L'opération consistait à condenser un alcool sur lui-même avec perte d'une molécule d'eau²⁸. Il remarque à cet égard que l'alcool peut être considéré comme de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été substitué par un radical :

→ comparez **HOH** et C_2H_5OH (alcool éthylique)

Pour obtenir l'éther il faut substituer les 2 hydrogènes de l'eau :

→ comparez **HOH** et $C_2H_5OC_2H_5$ (éther éthylique)

²⁶ Justus Liebig (1803-1876). Alors que pour le public les grands chimistes de cette époque (Berzélius, Dumas, Laurent, Williamson, Wurtz et tant d'autres) ont sombré dans l'oubli, Liebig reste connu grâce à un extrait de jus de viande, préparé en marge de ses activités chimiques, et qui connut un succès commercial retentissant. La marque Liebig existe toujours. Il se réconcilia avec Dumas lorsque triomphera la chimie des types.

²⁷ A titre d'exemple : $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$. Du temps de Gerhardt les esters étaient appelés éthers-sels.

²⁸ En fait Williamson faisait réagir un alcoolate de sodium avec un alkyl bromure. Cette réaction porte toujours son nom.

Mais pourquoi s'arrêter là ? Ne peut-on traiter de même les acides organiques, les oxacides, les bases, les esters... Voyons quelques propositions de Williamson à partir du type eau **HOH** (le radical « moderne » est entre parenthèses) :

1 - Potasse	KOH	
2 - Acide nitrique	NO₂OH	
3 - Oxyde d'argent	AgOAg	
4 - Nitrate d'argent	NO₂OAg	
5 - Acide acétique	C₂H₃OOH	(CH ₃ CO-)
6 - Alcool éthylique	C₂H₅OH	(CH ₃ CH ₂ -)
7 - Ester acétyléthylique	C₂H₅OOC₂H₅	(CH ₃ CO- et CH ₃ CH ₂ -)
8 - Ether éthylique	C₂H₅OC₂H₅	(2 CH ₃ CH ₂ -)

Comme on le voit c'est l'ébauche de nos formules développées et cette conception va se montrer d'une fécondité inouïe.

Premier exemple : Formule 8. Rien n'impose que les deux radicaux soient identiques ; et Williamson, champion de l'éthérification, crée le 1^{er} éther dissymétrique, le méthyléthyl éther, suivi de bien d'autres. Renservant ! Pour la première fois dans l'histoire de la chimie, on fabrique des composés avec un plan sous les yeux.

Second exemple : Formules 2 et 5. En 1851 on croyait dur comme fer qu'il n'existait pas d'anhydride pour les monoacides (on disait alors les acides monobasiques). Pourquoi dans la formule 2, le second hydrogène ne pourrait-il pas être substitué par un second radical NO₂ pour donner l'anhydride nitrique → *Fait par Sainte Claire Deville*.

Même chose pour la formule 5 mais cette fois avec un second radical C₂H₃O- pour donner l'anhydride acétique → *Fait par Gerhardt*.

Des difficultés surgirent tout de même, en premier lieu avec l'acide sulfurique SO₄H₂ (ou H₂SO₄) qui peut avec une monobase, telle que la soude NaOH, donner deux sels, un sel acide et un sel neutre. Il s'agit donc d'un diacide (on disait un acide bibasique) qui ne peut en aucune façon entrer dans le type eau **HOH**. L'objection semblait imparable.

C'est peut-être là plus qu'ailleurs que l'on se rend compte à quel point Williamson, en tant que chimiste, est une sacrée pointure. Balayant ces basses contingences, il crée le type eau condensée **H₂O₂H₂** d'où il fait dériver (entre autres) :

- Acide sulfurique SO₂O₂H₂ ou SO₂(OH)₂
- Sulfate acide de sodium SO₂O₂HNa
- Sulfate neutre de sodium SO₂O₂Na₂

Wurtz²⁹ en restera toujours ébahi. En 1879 il note dans sa *Théorie atomique* : « Monsieur Williamson a écrit cela en deux lignes ; mais combien cette idée si simplement énoncée a été féconde en développements ! »

En effet le petit jeu peut continuer longtemps :

²⁹ Adolphe Wurtz (1817-1884) Un des blâisseurs de la théorie atomique. On peut le considérer comme le Cannizzaro français.

- avec le type eau trois fois condensée $\text{H}_3\text{O}_3\text{H}_3$ on déduit la structure de l'acide phosphorique $\text{PO}(\text{OH})_3$ et bien sûr celles de ses sels.
- le type hydrogène HH permet de passer à l'acide chlorhydrique HCl et à bien d'autres.
- du type hydrogène quatre fois condensé H_4H_4 on peut faire dériver le méthane CH_4 . Kékulé s'en souviendra lorsqu'il aura à déterminer la valence du carbone.

Je n'ai pas l'intention de faire ici un cours de chimie des types, bien que l'oubli dans lequel restent plongés cette doctrine et son initiateur apparaisse profondément choquant. Mon propos est de montrer que l'émergence de la notion de valence est indissociable de ses développements ; et à cet égard les types eau et eau condensée peuvent suffire.

3 - LE TRIOMPHE DE LA VALENCE

Les formules de constitution reposent sur le principe de la saturation réciproque des atomes ou de l'enchaînement atomique, principe qui découle de la notion de l'atomicité, dont il est la conséquence la plus importante. Il prend sa source dans les faits, et il offre une utilité pratique, car les chimistes s'en servent journellement dans les discussions relatives à la constitution des corps et à l'interprétation de leurs propriétés.

Adolphe Wurtz

C'est à l'occasion d'une passe d'armes entre Berthelot³⁰ et Wurtz au sujet de la glycérine (ou glycérol) que la chimie des types, de curiosité scientifique qu'elle était au début, va fixer l'attention de tous les chimistes.

En 1854, Berthelot, à partir de la glycérine, parvient à synthétiser trois esters différents avec un même monoacide (par exemple l'acide acétique) et en conclut qu'en fait ce que l'on appelle glycérine résulte du mélange de trois espèces de glycérines différentes.

Wurtz est extrêmement sceptique. Il connaît la chimie des types et se souvient du type eau trois fois condensée ($\text{H}_3\text{O}_3\text{H}_3$) qui permet d'interpréter l'acide phosphorique, $\text{PO}(\text{OH})_3$ et ses trois sels de sodium possibles. Pour lui la glycérine est un trialcool, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ pouvant donner trois esters : mono, di et tri. S'il a raison, il doit aussi exister un dialcool dérivant du type eau deux fois condensée. En effet :

- $\text{HOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ méthanol (connu)
- $\text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ glycol (inconnu)
- $\text{H}_3\text{O}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ glycérol (connu)

³⁰ Étrange personnage que celui de Marcelin Berthelot (1827-1907). Ses brillantes synthèses (alcool, acide formique, éthylène, acétylène, benzène...) ont fondé la chimie organique et enterré à jamais le mythe de la « force vitale ». Pourtant, il n'a pas hésité à piller le travail de ses élèves et pire, à s'opposer avec toute son énergie à la théorie atomique, y compris au niveau de l'enseignement, allant jusqu'à se faire bombarder ministre de l'Instruction Publique en 1886 pour mieux veiller au grain. De ce fait il est responsable du retard pris par la France dans la modernisation de son enseignement de la chimie. Ce n'est qu'en 1890, non qu'il cédera, mais que la vague le submergera... L'Histoire jugera, dit-on parfois. Certes, mais elle juge souvent bien mal ; elle a retenu le nom de Berthelot, le pourfendeur des idées nouvelles, et presque oublié celui de Wurtz qui fut l'un des artisans les plus doués de la chimie moderne.

Pour le prouver, une seule solution, réaliser la synthèse du glycol, alors totalement inconnu. Il y parvient³¹ en 1855 et cette réussite fait l'effet d'une bombe. Duhem écrira : « Il est en chimie peu de corps dont la découverte ait été aussi importante que celle du glycol ; de là est issue la notation chimique moderne. » Il n'est pas exagéré de dire que dans la lutte que se livrent les équivalentistes et les atomistes, la synthèse du glycol constitue le tournant. Devant ce « miracle », les conversions commencent à affluer. La chimie des types n'apparaît plus seulement comme une idée originale parmi d'autres, mais comme un outil explicatif et prédictif d'une puissance insoupçonnée.

Afin de distinguer les radicaux pouvant se rapporter au type eau, eau deux fois condensée et eau trois fois condensée, on commence à les noter de la façon suivante :

- eau \rightarrow exemple C_2H_5' (une capacité de saturation)
- eau 2 fois condensée \rightarrow exemple SO_2'' (deux capacités de saturation)
- eau 3 fois condensée \rightarrow exemple PO''' (trois capacités de saturation)

Les règles n'étant pas encore fixées, cette capacité de saturation pouvait aussi s'appeler atomicité ou valeur d'équivalence, qui se contractera très vite en valence.

Pour intéressante qu'elle fût, la chimie des types souffrait pourtant de deux défauts :

1. sa relative complexité, surtout en chimie organique.
2. le caractère parfois arbitraire avec lequel un composé se voyait rattaché à un type plutôt qu'à un autre.

Or, depuis quelque temps, Edward Frankland (1825-1899) se demandait : *Au lieu de parler de radicaux, de types, de capacités de saturation, ne peut-on tout résumer et tout simplifier en faisant de l'atonicité (ou valence) une propriété des atomes eux-mêmes ?* Ah, la bonne question !

Pour apprécier la démarche de Frankland, prenons le cas le plus simple possible : l'eau. C'est le type **HOH** mais c'est aussi un dérivé du type hydrogène **HH** par substitution d'un hydrogène par un radical oxydyle : **HOH**. Alors, pourquoi ne pas dire tout simplement que l'atome d'hydrogène est monovalent et celui d'oxygène divalent ?

A partir de là tout l'écheveau se démêle et l'ancienne objection de Berzélius et consorts tombe d'elle-même : si l'atome d'hydrogène est monovalent, pourquoi n'épuiserait-il pas sa capacité de saturation avec lui-même pour donner H-H ? De même pour l'atome d'oxygène et ses deux capacités de saturation pour donner O=O ?

En 1857 Kékulé établira non seulement que l'atome de carbone est tétravalent, mais qu'il est capable d'épuiser une partie de ses quatre « capacités de saturation » ou valences avec lui-même ce qui justifiera l'existence des chaînes carbonées.

On n'en finirait pas de citer toutes les heureuses conséquences de la découverte de la valence, tant cette notion s'est montrée d'une fécondité quasi inépuisable. Toutefois il est impossible de passer sous silence les formules développées et l'explication des isomères qui en découlent directement. Nous avons vu que la formule brute de l'alcool éthylique est C_2H_6O . Mais l'éther méthylique, composé aux propriétés totalement différentes (sauf la densité de vapeur !) s'écrit aussi C_2H_6O . Pourquoi ? Grâce à la valence, les formules développées répondent à la question :

³¹ Pour synthétiser le glycol, Wurtz prit la voie suivante : traitement de l'iodure d'éthylène par l'acétate d'argent, suivi d'une hydrolyse.

- ▶ alcool éthylique..... $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
- ▶ éther méthylque..... $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$

Bien sûr, cela nous paraît enfantin puisque nous sommes familiarisés avec ces représentations : nous réagissons comme les lecteurs d'un roman policier qui en connaissent la fin et s'exclament à chaque page : c'est évident ! Pourtant, en 1860, tout cela ne coulait pas de source et les discussions se faisaient plutôt âpres.

C'est ainsi que la question de l'isomérisie va allumer une nouvelle polémique Berthelot / Wurtz qui, encore une fois, tournera à l'avantage du second. Pour l'occasion, ce sont les isomères du trichloropropane qui sont sur la sellette. Berthelot, qui ne croit pas à la valence, prétend que les propriétés du trichloropropane dépendent de son mode de préparation et qu'à ce titre et compte tenu de la quantité de voies de synthèse possibles, il doit bien en exister quelques centaines. Rien que ça !

Non, conteste clairement Wurtz : « Ces isomères existent. La théorie en prévoit l'existence, en limite le nombre, en indique la constitution. Il faut montrer cela, car nous voici au cœur de la question. » Aussi, pour bien prouver la pertinence de son raisonnement, il établit les formules développées des cinq trichloropropanes possibles, y compris celles des deux isomères non encore synthétisés, et conclut sur le mode ironique : « Des centaines ? Qu'on me montre déjà le sixième ! »

Mais Wurtz est aussi trop réaliste pour ne pas souligner les limites de la théorie. Certes, la valence explique comment les atomes se lient entre eux dans des ensembles d'une complexité parfois inouïe, surtout en chimie organique ; mais elle n'explique pas pourquoi. Elle a renversé la doctrine de la liaison dipolaire de Berzélius, mais ne l'a remplacée par rien. En d'autres termes elle justifie l'existence du méthane CH_4 mais ne nous est d'aucun secours pour expliquer la stabilité des quatre liaisons carbone-hydrogène de celui-ci.

Il faudra attendre près de 60 ans, et Gilbert Lewis, pour commencer à y voir un peu clair en matière de liaison covalente.



◀ Alexander Williamson



Edward Frankland ▶

LA GLOIRE DU GRAND LÉMERY



C'était une science toute nouvelle qui paraissait au jour et qui remuait la curiosité de tous les esprits.

Fontenelle

Vers 1670 le déclin de l'alchimie s'accélérait. Sa manie quasi pathologique des secrets, des mystères, des obscurités, jointe au mépris dont elle accablait tous ceux qui ne faisaient pas partie du cercle restreint de ses « élus » ne contribuait pas à en faire, loin s'en faut, une science populaire. Par ailleurs la chimie, ou plutôt la protochimie, quoique plus accessible et moins revêche, ne tenait guère un langage ni plus clair ni plus cohérent, en tout cas plus propice à soulever l'enthousiasme des foules.

Or un homme, un médecin de formation, Nicolas Lémery (1645 – 1715), ouvre à cette même époque un cours de chimie à Paris, dans une cave de la rue Galande. Immédiatement, il fait un tabac ahurissant : on s'y rue, on s'y bouscule. Comme nous le dit Fontenelle, « l'affluence du monde y était si grande qu'à peine y avait-il de la place pour ses opérations ». Parler de succès est un euphémisme, il s'agit presque d'une vague d'hystérie collective ; tout Paris ne parle plus que du « magicien de la rue Galande ».

La chimie venait de trouver son gourou. Mais quelle était donc la raison de cet engouement explosif pour une science réputée jusqu'alors si aride ?

1 - DESCARTES, L'INSPIRATEUR

Ne pouvons-nous nous contenter de l'expérience toute nue ? Non, cela est impossible ; ce serait méconnaître le véritable caractère de la science. Le savant doit ordonner : on fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.

Henri Poincaré

Au début du 17^{ème} siècle, la chimie manquait cruellement d'une théorie générale de la matière (la physique également d'ailleurs). Or ce sont les théories qui font avancer les sciences, car elles

comportent des conséquences que l'on ne peut s'empêcher de comparer avec les faits. Vraies ou fausses, elles suscitent une activité indispensable au progrès : l'expérimentation.

Descartes puis Newton allaient assez largement combler cette lacune. Pour le premier, deux mots suffisent à caractériser la matière : étendue et mouvement. Selon sa théorie qu'il expose en 1644 dans ses *Principes philosophiques*, sensiblement postérieurs au *Discours de la Méthode* (1637), la matière se confond avec l'espace. Le vide n'existe pas ou, du moins, ne représente qu'une fiction purement intellectuelle. À l'origine la matière était constituée de minuscules cubes, empilés de façon parfaitement jointive, sans aucun espace entre leurs faces. Bientôt le mouvement agit sur ces cubes, les fait tourner en raison de « tourbillons ». Alors, leurs arêtes se brisent, générant soit une fine poussière (la matière subtile), soit des morceaux de formes aléatoires (la matière irrégulière). Ce qui reste des cubes après disparition des arêtes forme la matière globuleuse. Ce sont surtout les matières subtile et irrégulière qui vont inspirer Lémery.

Dès le départ, Descartes laisse entendre que grâce à sa théorie, une interprétation mécanique de la chimie devient possible. Mais, compte tenu de l'immense notoriété de l'auteur, chacun traduit « possible » par « certaine ». Lémery également, trop heureux de pouvoir rattacher la chimie, alors entachée d'une certaine nébulosité, à la physique, réputée plus rationnelle. Il n'a pas tout à fait tort : en soutenant que le monde entier procède d'une même matière, Descartes indique implicitement que la physique et la chimie doivent obéir aux mêmes lois. Le mérite principal de Lémery sera de mettre en scène cette idée sur le théâtre des opérations chimiques ou, si l'on veut être plus modeste, dans sa cave-laboratoire-salle de cours.

Un point encore. Avant de s'emballer sur le cartésianisme de Descartes, il faut cependant souligner qu'il considère comme secondaires les données de l'expérience. Il affirme, par exemple, dans ses *Principes* : « Les démonstrations de tout ceci sont si certaines, qu'encore que l'expérience nous semblerait faire voir le contraire, nous serions néanmoins obligés d'ajouter plus de foi à notre raison qu'à nos sens. » Cette position est l'antithèse de ce qu'écrira Pierre Duhem 240 ans plus tard : « L'accord avec l'expérience est, pour une théorie physique, l'unique critérium de vérité. » ; or Lémery ne pense guère autrement lorsqu'il écrit : « Je ne m'occupe expressément d'aucune opinion qu'elle ne soit fondée sur l'expérience. » Quel précurseur !

Aujourd'hui, la tentation est grande de sourire des petits cubes de Descartes, de leurs tourbillons, de leurs arêtes qui se brisent, de la matière subtile... On aurait grand tort. Avant lui, les théories sur la matière relevaient d'un anthropomorphisme délirant : la nature aimait ceci ou avait horreur de cela, certains corps présentaient une douce affinité pour Saturne ou Vénus, les métaux tendaient à se perfectionner pour être agréables à Dieu. Et malheur à celui qui osait émettre le moindre doute : la raison était alors un délit.

Aussi, même si les vues de Descartes nous apparaissent quelque peu fantaisistes, elles eurent le mérite éclatant de placer le débat sur la matière dans le seul cadre qui puisse lui convenir : celui de l'intelligence et de la raison ; en cela elles sont profondément cartésiennes.

2 – LE MAGICIEN DE LA RUE GALANDE

Je tâche de me rendre intelligible. Mon dessein est de faciliter les moyens pour travailler en chimie et la dépouiller autant que je pourrai de ce qui la rend mystérieuse et cachée.

Nicolas Lémery

Nicolas Lémery, l'homme qui va soulever tout Paris et bientôt toute l'Europe en faveur de la chimie, qui est-il ?

Né à Rouen en 1645 au sein d'une famille protestante, son père, Procureur au Parlement de Normandie, l'avait placé très jeune comme aide apothicaire. C'est là qu'il acquiert le goût de la chimie. Pour se perfectionner dans cet art, il monte à Paris afin de travailler dans le laboratoire du célèbre chimiste Glazer. Là, bien que reçu Maître Apothicaire, il est rebuté par les aspects très brumeux de l'enseignement de Glazer. Il préfère parcourir la France à sa guise, de laboratoire en officine, à la manière des Compagnons, observant, interrogeant, manipulant, amassant un trésor d'informations et de pratiques.

En 1670 on le retrouve étudiant à la Faculté de Montpellier et, quelques mois plus tard, le voici professeur de Chimie en titre de cette même Université (un parcours impensable à notre époque). Sa véritable vocation se déclare : l'enseignement de la chimie.

Il retourne à Paris en 1672 pour ouvrir, dans une cave de la rue Galande, un cours de chimie. Immédiatement le succès est colossal, prenant de court le professeur lui-même qui ne s'attendait pas à voir son modeste local pris d'assaut par une cohue de seigneurs, de princes, de bourgeois, d'étudiants et même de coquettes.

En langage commercial moderne, on dirait que le « produit » de Lémery répond à un vrai « besoin ». Le public a entendu parler de chimie, il sait vaguement que des expériences spectaculaires peuvent être réalisées et brûle d'en savoir davantage. Malheureusement, la chimie a hérité de l'alchimie son obsession du secret et des formules creuses. Or Lémery annonce d'entrée la couleur : parler clair et ne rien cacher. Aussi, il ne veut rien devoir à l'alchimie. « L'alchimie dit-il est un art sans art dont le début est de mentir, le milieu de travailler et la fin de mendier. » On ne saurait être plus explicite... ni plus aimable.

Constamment il se réfère à des expériences concrètes, faisant circuler des produits jusqu'alors inconnus du public comme les cristaux de Vénus ou le sel de Glauber (nitrate de cuivre, sulfate de sodium) qui passent de main en main dans un murmure admiratif. Mais le show le plus applaudi est sans conteste son volcan artificiel. Lémery, après avoir mélangé intimement de la limaille de fer et de la fleur de soufre, dresse la mixture obtenue sous forme d'un cône qu'il humecte avec un peu d'eau. Alors il le recouvre d'une sérieuse couche de terre en ménageant à la partie supérieure une ouverture (le cratère) dans laquelle il jette une braise. Le « volcan » entre en éruption, crachant des jets de vapeur et de soufre, tandis que la lave ruisselle sur ses flancs. Succès garanti !

Toutefois Lémery n'est pas seulement un expérimentateur hors pair, c'est aussi un théoricien. En 1675 (il n'a que 30 ans), il publie le plus grand best-seller de toute l'histoire de la chimie, son fameux :

COURS DE CHYMIE

Contenant LA MANIÈRE DE FAIRE les Opérations qui sont en usage dans la Médecine, par une Méthode facile. AVEC DES RAISONNEMENTS sur chaque Opération, pour l'instruction de ceux qui veulent s'appliquer à cette Science.

Il n'est pas plus tôt sur les étagères des libraires que déjà on se l'arrache. Écoutons Fontenelle, l'observateur malicieux de son temps : « La gloire qui se tire de la promptitude du débit n'est pas pour les livres savants ; mais celui-là fut excepté. Il se vendit comme un ouvrage de galanterie ou de satire. » Sous la pression de la demande, une nouvelle édition paraît pratiquement chaque année et jusque 40 ans après la mort de l'auteur ! Comme la protection de la propriété intellectuelle n'existait pas, il faut ajouter aux ouvrages authentiques d'innombrables faux, imitations et copies pirates de toutes sortes. Philosophe, Lémery prend le parti de s'en

flatter. Que lui importe ? Sa fortune est faite, Paris est à ses pieds, presque toute la rue Galande lui appartient. Il y loge en particulier ses étudiants avec dortoirs, réfectoires, salles d'étude et laboratoires.

La seule ombre au tableau fut pour lui la Révocation de l'Édit de Nantes en 1685. Lémery dut s'exiler en Angleterre. Mais cet exil fut de courte durée. Comme un célèbre devancier il estima que Paris, et surtout sa chère rue Galande, valaient bien une messe.

Consécration suprême, il est élu en 1699, membre de l'Académie Royale des Sciences. Le magicien de la rue Galande était devenu le Grand Lémery.

3 – LA RÉVOLUTION LÉMÉRIENNE

Visiblement, avec l'avènement du cartésianisme en chimie, il s'est produit, dans cette science une révolution profonde. Les données fondamentales sur lesquelles les prédécesseurs avaient cru pouvoir construire une science à l'abri des attaques ont croulé par simple contact, et, semblable à une vaine rêverie, la doctrine scientifique qui avait en elles ses fondements a été frappée à mort.

Hélène Metzger

Avant la parution du Cours de chimie de Lémery, les théories censées expliquer les transformations de la matière étaient tellement diverses voire opposées que l'on se demande s'il faut parler de chimie ou de chimies. Prenons par exemple le cas des éléments (ou principes). Sans parler de leur définition, sur laquelle chaque chimiste ou presque prétend apporter son grain de sel, leur nomenclature elle-même se disperse entre trois écoles principales :

- les aristotéliens restés fidèles à l'air, la terre, l'eau et le feu.
- les paracelsiens qui préférèrent le mercure, le soufre et le sel.
- enfin ceux que l'on pourrait appeler les mitigés, qui retiennent cinq éléments : les trois principes de Paracelse ainsi que l'eau et la terre.

Pour ajouter à la confusion, les applications tirées de la théorie ont souvent de quoi surprendre ; ainsi Jean Béguin soutient que l'œuf est un mixte composé de mercure (le blanc), de soufre (le jaune) et de sel (la coquille). Il est à peine nécessaire d'ajouter que cette « conclusion » ne suscita pas que des éloges. Versez sur tout cela une bonne dose de mysticisme et de croyances plus astrologiques que scientifiques : vous obtiendrez à la fin un cocktail assez étonnant.

Sur les principes (ou éléments) la position de Lémery demeure extrêmement nuancée et, comme Boyle, il préfère s'en remettre à l'expérience : « Le nom de principe ne doit pas être pris en chimie dans un sens tout à fait exact, car les substances qu'on appelle ainsi ne sont principes qu'à notre égard et qu'en tant que nous ne pouvons pas aller plus avant dans la division de ces corps. Mais on comprend bien que ces principes sont divisibles en une infinité de parties qui pourraient, à plus juste titre, être appelées principes. On n'entend donc par principes de chimie que des substances séparées et divisées autant que nos faibles efforts en sont capables. » Tout est dit !

Pour le reste, personne ne peut de nos jours soutenir que la doctrine présentée par Nicolas Lémery relevait de l'exactitude scientifique. Pourtant, à son époque, elle exprimait la seule propo-

sition raisonnable. Afin de construire sur le socle solide des Principes de Descartes, il considère que les phénomènes observés en chimie ont leur origine dans les formes des particules décrites par le philosophe : matière subtile, irrégulière et globuleuse. Le fondement de sa chimie est donc corpusculaire et mécanique. Examinons le cas le mieux connu, celui de la réaction d'un acide sur un alcali (nous dirions une base) :

Lémery commence par poser comme une évidence le fait que les corpuscules acides possèdent des pointes : « Je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes puisque toutes les expériences le montrent ; il ne faut que le goûter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picotements sur la langue semblables, ou fort approchants, à ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très fines ; mais une preuve démonstrative convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels cristallisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matière métallique prennent cette figure dans la cristallisation. » Partant de là, il explique la réaction **acide + alcali** par l'existence de pores à la surface des particules de l'alcali dans lesquels les pointes de l'acide peuvent venir s'enfoncer. Selon les rapports géométriques : **pointe acide / pore alcali**, les particules d'alcali peuvent se briser au cours de la réaction, expliquant du même coup le phénomène d'effervescence si souvent observé.

Au passage, notons que si la chimie de Lémery est d'essence corpusculaire, ses corpuscules ne sont pas insécables : les pores (ou gaines) des alcalis peuvent éclater, les pointes des acides peuvent se briser.

Sur la même lancée, il interprète la « dissolution » des métaux par les acides en supposant les particules métalliques dotées de pores de dimensions diverses en fonction du métal. Pour prouver le bien fondé de cette assertion, Lémery recourt au microscope, dont le premier prototype avait été construit par Jansen dès 1590, et croit pouvoir affirmer que les pores de l'or sont beaucoup plus grands que ceux de l'argent, ce qui expliquerait la différence de comportement de ces métaux vis à vis des acides.

Autre explication théorique : le mercure est liquide car constitué de matière globuleuse, dont les « globules » roulent les uns sur les autres.

On pourrait multiplier et multiplier les exemples sans pour autant jeter beaucoup plus de lumière sur les principes fondateurs de la chimie lémérienne. Quand on a dit qu'elle est cartésienne, corpusculaire et mécanique, on a pratiquement tout dit, sans vraiment trahir Lémery lui-même qui se prend parfois à déclarer : « Ce que j'ai dit est si probable et si aisé à reconnaître, pour peu qu'on s'y applique, que je croirais amuser le lecteur inutilement si j'en donnais davantage de preuves. »

Certains estimeront les explications théoriques de Lémery simplistes, voire puériles. Mais c'est précisément de là et par là qu'émane son génie et que s'accomplit sa révolution. Avant lui les doctrines chimiques apparaissaient tellement alambiquées et confuses, qu'il est légitime de se demander si leurs partisans eux-mêmes pouvaient s'y retrouver ou tout simplement y croire. Ses successeurs, parmi lesquels Boerhaave, Stahl, Lavoisier, travailleront à ancrer la chimie sur des bases scientifiques stables, rigoureuses certes, mais ardues. Pendant une très courte période, à la fin du 17^{ème} siècle, la chimie, pour la première et la dernière fois de son histoire, fut érigée en science populaire, accessible et intelligible par tous. Lémery a magnétisé son public parce qu'il le faisait rêver. C'était aussi un poète.

On n'insistera jamais assez sur le fait que ce grand penseur a provoqué dans tous les esprits une véritable rupture. Après lui les chimistes, confrontés à une réalité embarrassante, ne pourront plus s'en tirer en bredouillant quelque vague amphigouri. Il va falloir s'expliquer. Clairement et publiquement. La chimie ne sera plus jamais comme avant.

Aujourd'hui, à part l'Histoire, que reste-t-il de l'œuvre de Lémery ? On est contraint d'avouer, avec franchise et tristesse : presque rien... Dans certains manuels de chimie amusante, on évoque encore le volcan de Lémery. *Sic transit...*



DU CALORIQUE A L'ENTROPIE



C'était une ancienne tradition passée de l'Égypte en Grèce, qu'un Dieu ennemi du repos des hommes était l'inventeur des sciences.

Jean-Jacques Rousseau

Crise de l'énergie, coût de l'énergie, économies d'énergie, nouvelles sources d'énergie ... nos bouches sont pleines du mot « énergie ». Pourtant ce mot dans son acception scientifique actuelle n'a guère plus de 150 ans et l'on doit sa première apparition à l'ingénieur écossais William Rankine.

En fait, rien de très étonnant à cela : ce n'est qu'à la fin du 16^{ème} – début du 17^{ème} siècle que l'on commence (timidement et encore pour les plus futés) à faire la distinction entre les notions de force, de travail et de puissance ; ce que nous appelons énergie était encore confondu avec le mouvement.

Quant à la chaleur, son statut jusqu'en 1850 relève d'un véritable casse-tête. A l'origine on l'assimile au feu lequel, selon Aristote, représente un élément et donc de la matière. Ce n'est qu'à partir de 1611 avec l'apparition des premiers thermomètres dignes de ce nom (notamment celui de Santorio) que l'on commence à subodorer l'existence de la température qui n'était précédemment qu'un degré de chaleur ou de feu.

La chimie, dont beaucoup de réactions s'associent étroitement à des phénomènes thermiques, se trouve en première ligne pour souffrir de cette absence tragique d'une théorie cohérente de la

chaleur et Lavoisier, comme nous le verrons, en fera la pénible expérience lors de l'étude des combustions. Pourtant lorsque cette théorie existera et sera mise en pratique, la chimie, par un juste retour des choses, en deviendra la grande bénéficiaire en obtenant enfin réponse à cette question lancinante : les évolutions chimiques ont-elles un sens (ou si l'on préfère une direction) ? Si oui quelles sont les évolutions possibles d'une part et les évolutions impossibles d'autre part ?

Il faut reconnaître à Berthollet (1748 – 1822) un grand mérite : dès la fin du 18^{ème} siècle il aversit que la chimie ne peut pas faire n'importe quoi et il propose quelques lois d'évolution des systèmes chimiques dont l'une, particulièrement limpide et que des générations de chimistes ont apprise par cœur s'énonce : *une base un acide ou un sel réagissent en général sur un sel lorsqu'il peut se former, dans les conditions de l'expérience, une base un acide ou un sel insolubles ou volatils.*

Ainsi, on ne soulignera jamais assez qu'une équation chimique rend compte d'une réalité expérimentale mais ne la détermine pas. Libre à chacun d'écrire :



la Nature ne se laissera pas faire et ignorera aussi superbement cette équation de pure fantaisie qu'elle écrase de son mépris toutes les calembredaines sur le moteur à eau, et pour la même raison.

Quelle est cette raison ?

1 – LA CHALEUR MATIÈRE

Nous savons, en général, que tous les corps de la nature sont plongés dans le calorique, qu'ils en sont environnés, pénétrés de toutes parts, et qu'il remplit tous les intervalles que laissent entre elles leurs molécules ; que dans certains cas le calorique se fixe dans les corps, de manière même à constituer leurs parties solides, mais que le plus souvent il en écarte les molécules, il exerce sur elles une force répulsive, et que c'est de son action ou de son accumulation plus ou moins grande que dépend le passage des corps de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état aériforme.

Antoine-Laurent de Lavoisier

Lorsque, aux environs de 1780, Lavoisier établit quelques unes des règles à jamais modernes de la chimie et en premier lieu celle relative à la conservation de la matière, il bute sur une difficulté de taille : les réactions ne conduisent pas qu'à des produits concrets, pondérables, mais aussi, par exemple dans le cas des combustions, à de la chaleur. Question immédiate : qu'est-ce que la chaleur ? Réponse de Lavoisier : la chaleur est de la matière et même un élément. Il l'appelle fluide igné.

Par charité ou par égard aux services rendus cette « découverte » de Lavoisier n'a jamais fait l'objet d'une publicité tapageuse. Elle apparaît d'autant plus regrettable que le grand chimiste persiste et signe en 1787, avec la complicité de Guyton de Morveau, Berthollet et Fourcroy, en installant la chaleur parmi les éléments sous le nom de calorique. A ce titre elle ne peut ni être créée ni disparaître.

Au demeurant les arguments ne manquèrent pas pour assimiler le calorique à un élément. En voici quelques exemples :

- Les corps, lorsqu'on les chauffe, ont tendance à augmenter de volume, preuve qu'ils ont absorbé du calorique.

- La loi des proportions définies semble demeurer respectée puisqu'une quantité de calorique définie, mais variable en fonction des corps, est nécessaire pour élever leur température d'une même valeur. Par exemple il faut 30 fois plus de calorique pour élever 1Kg d'eau de 1°C que 1Kg de mercure (nous parlerions aujourd'hui de chaleur massique).
- La glace à 0°C et l'eau à 0°C n'ont pas la même formule chimique. Elles diffèrent en ce que la glace à 0°C contient moins de calorique que l'eau à 0°C. Cette différence est appelée chaleur latente de cristallisation ; de la même manière on définit une chaleur latente de vaporisation.
- Le calorique produit par la réaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ provient de la chaleur latente dégagée par le CO_2 en passant de l'état gazeux à l'état solide.
- Si en martelant un métal il tend à s'échauffer, c'est parce qu'il perd son calorique, un peu comme une éponge qu'on essore.

Las, malgré toutes ces belles raisons, certains petits curieux auront l'impertinence de poser des questions bien embarrassantes qui toutes tournent autour du même phénomène, le frottement, lequel, comme on le sait par expérience, produit de la chaleur. Les « caloristes » tentent de calmer le jeu : un corps frotté, *prétendent-ils*, est moins apte à contenir du calorique et donc s'appauvrit de cet élément en cédant de la chaleur (ou calorique).

Re-las, en 1799 Humphry Davy (1778 – 1829) pour en avoir le cœur net monte l'expérience suivante : dans une enceinte maintenue à 0°C, il frotte entre eux deux blocs de glace à 0°C et obtient de l'eau à 0°C. Après cela il pose aux tenants du calorique cette question vicieuse : si le frottement à pour effet de rendre les corps moins aptes à contenir du calorique, pourquoi dans mon cas j'obtiens, après frottement, un corps réputé plus riche en calorique (l'eau) que la glace de départ ?... Ne répondez pas tous en même temps...

Pour Davy, la cause est entendue : le frottement crée bel et bien de la chaleur et cette dernière ne relève donc pas de la matière mais du mouvement (nous dirions de l'énergie). Pourtant le calorique est encore tellement ancré dans les esprits que sa proposition est jugée totalement extravagante.

A peu près à la même époque où Davy frottait ses blocs de glace, un autre britannique, lord Rumford (1753 – 1814) procédait à Munich au forage (nous dirions aujourd'hui à l'alésage) des canons. Bon observateur, il est stupéfait de l'importance de la chaleur dégagée par le grippement (c'est le terme qu'il emploie) du foret d'acier contre le bronze, eu égard au faible volume des copeaux arrachés. Sa réflexion est d'une rare lucidité :

« En raisonnant sur ce sujet nous devons porter notre attention sur une circonstance très remarquable, c'est que la source de la chaleur engendrée par le frottement, dans ces expériences, paraît inépuisable. Il est à peine nécessaire d'ajouter que ce qu'un corps ou un système de corps **isolés** peut fournir **sans limites**, ne peut certainement pas être une substance matérielle ; il me semble très difficile, sinon impossible, de se former une idée nette d'une chose qui se produit et se communique comme la chaleur se produit et se communique dans ces expériences, à moins que ce ne soit du **mouvement**. »

Comme Davy, il n'a plus de doute : le travail peut être converti en chaleur et ces deux notions procèdent de la même essence. Pour que nul n'en ignore il publie ses résultats sous le titre "*Recherches sur la source de la chaleur développée par le mouvement*" et tente même d'établir une valeur d'équivalence entre la chaleur et le travail.

2 – LA CHALEUR ÉNERGIE

L'on a souvent agité la question de savoir si la puissance motrice de la chaleur est limitée, ou si elle est sans bornes ; si les perfectionnements possibles des machines à feu ont un terme assignable, terme que la nature des choses empêche de dépasser par quelque moyen que ce soit, ou si au contraire ces perfectionnements sont susceptibles d'une extension indéfinie.

Sadi Carnot

Alors qu'en dépit des expériences déterminantes de Davy et de Rumford le calorique poursuivait imperturbablement sa carrière, son sort est scellé en 1824, sans que personne ne s'en rende vraiment compte, par la parution d'un ouvrage qui ne l'attaque même pas : "*Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*", d'un inconnu, si ce n'est par sa filiation, Sadi Carnot³². Celui-ci n'est pas un scientifique professionnel. C'est un jeune militaire de vingt-sept ans, polytechnicien, officier du Génie (une arme qu'il n'usurpe pas !) qui, dans un petit opuscule comportant 118 pages et 5 figures, annonce l'une des plus grandes révolutions de toute l'histoire des sciences : le second principe de la thermodynamique.

Que fait et que dit Carnot ?

- Il imagine une machine idéale constituée d'un cylindre fermé, équipé d'un piston se déplaçant sans frottement, et pouvant échanger facilement de la chaleur alternativement avec un corps chaud et un corps froid. Ce cylindre contient de l'eau tantôt vaporisée, tantôt condensée.
- Il invente la notion d'évolution réversible en supposant que sa machine évolue suffisamment lentement pour qu'à chaque instant la différence de température entre le fluide contenu à l'intérieur du cylindre et la source (froide ou chaude) soit infiniment petite.
- Il expose le principe du « cycle » selon lequel le fluide contenu dans le cylindre revient en fin d'opération à son état initial (son célèbre cycle comporte deux isothermes et deux adiabatiques).
- Il en déduit que sans chaleur fournie à la source froide il ne peut pas y avoir de travail utile recueilli par le piston.
- Il démontre que le travail fourni ne dépend que de la différence de température entre la source chaude et la source froide et est d'autant plus grand que cette différence est élevée. En particulier, la nature du fluide contenu dans le cylindre apparaît sans incidence sur la quantité de travail produit.
- Les phénomènes étudiés étant réversibles, il montre que l'on peut transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud à condition de **fournir** du travail au piston (c'est le principe des machines frigorifiques).

En 1824 la thermodynamique n'existait pas. Elle ne commencera à balbutier que 25 ans plus tard. Tous les superlatifs ont été épuisés pour louer l'aspect visionnaire de l'œuvre de Carnot. Il a passé dans la science comme un météore, emporté à 36 ans par l'épidémie de choléra de 1832.

³² Sadi Carnot était le fils de Lazare Carnot, grand mathématicien mais aussi conventionnel et politiquement responsable des années de la République ; il y gagna son titre d'organisateur de la victoire.

On dit parfois que la géométrie est l'art de raisonner juste sur des figures fausses. Ce qui est certain c'est que Carnot a raisonné correctement avec un principe erroné : celui du calorique. Pour lui la quantité de chaleur prélevée à la source chaude est égale à celle cédée à la source froide ($Q_c = Q_f$), ce qui n'est manifestement pas le cas³³. Dans ces conditions le travail proviendrait de la chute du calorique d'un corps chaud vers un corps froid, de la même façon que l'on recueille du travail à partir d'une chute d'eau. A cet égard, Carnot s'exprime sans ambiguïté :

« D'après les notions établies jusqu'à présent, on peut comparer avec assez de justesse la puissance motrice de la chaleur à celle d'une chute d'eau : toutes deux ont un maximum que l'on ne peut pas dépasser, quelle que soit d'une part la machine employée à recevoir l'action de l'eau, et quelle que soit de l'autre la substance employée à recevoir l'action de la chaleur. La puissance motrice d'une chute d'eau dépend de sa hauteur et de la quantité de liquide ; la puissance motrice de la chaleur dépend aussi de la quantité de calorique employé, et de ce qu'on pourrait nommer, de ce que nous appellerons en effet la hauteur de sa chute, c'est à dire la différence de température des corps entre lesquels se fait l'échange du calorique. »
Pourtant il est juste de faire remarquer aussi que l'auteur des *Réflexions* nourrissait vis-à-vis du calorique une méfiance certaine. Ses doutes transparaissent dans deux notes en bas de page :

Page 21 « ...peut-on concevoir les phénomènes de la chaleur et de l'électricité comme dus à autre chose qu'à des mouvements quelconques de corps, et comme tels ne doivent-ils pas être soumis aux lois générales de la mécanique ? »

Page 37 « ...Au reste, pour le dire en passant, les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin de l'examen le plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie. »

Quoi qu'il en soit, l'ouvrage de Carnot n'eut aucun effet immédiat sur la vogue du calorique.

En 1834 Émile Clapeyron publie un mémoire sur "*La puissance motrice de la chaleur*" dans lequel il a la sagacité de citer Carnot sans le déformer, le faisant par là redécouvrir. Toutefois ce n'est qu'à partir de 1843 que les études sur la chaleur réalisent une véritable percée avec les remarquables travaux de James Prescott Joule (1818 – 1889). Ce dernier, reprenant les idées de Davy et Rumford (et en partie celles de Seguin et Mayer) s'attache à démontrer que le travail et la chaleur sont de même nature en établissant sans conteste l'équivalent mécanique de la calorie.

Dans ses premières expériences il utilise un cylindre vertical rempli d'eau dans lequel se déplace un piston percé de fins canaux. Il perfectionnera son appareil en utilisant des pales, entraînées par la chute d'un poids, tournant dans un calorimètre pouvant contenir différents liquides (eau en particulier). Les résultats obtenus par Joule sont remarquables de précision et très proches de la valeur définitive établie aujourd'hui³⁴.

Ces expériences sont décisives et ne peuvent plus laisser place au doute :

³³ Dans la machine de Carnot ce n'est pas la chaleur qui se conserve mais l'entropie : la diminution d'entropie à la source chaude est égale à l'augmentation d'entropie à la source froide (voir plus loin).

³⁴ 1 calorie = 4,18 joules. Joule l'exprimait ainsi (traduit en système métrique) : 1 calorie équivaut au travail effectué par un poids de 1 Kg en tombant d'une hauteur de 424 mètres.

- Dans la machine à vapeur, ce n'est pas la chaleur qui se conserve, mais la somme chaleur plus travail.
- Il existe une équivalence numériquement déterminée entre chaleur et travail.
- En conséquence, la chaleur n'est pas de la matière.

Toutefois le calorique représentait une telle certitude, s'étant tellement imposé dans les esprits, que lorsque Joule en 1847, au cours d'une réunion scientifique, développe par le menu ses conclusions à William Thomson (1824 – 1907) le futur lord Kelvin, ce dernier en reste bouche bée et n'en croit pas ses oreilles. Grand admirateur de l'œuvre de Carnot, qu'il connaît grâce à Clapeyron, il s'épouvante à l'idée de voir s'écrouler tout l'édifice des *Réflexions sur la puissance motrice du feu*. Heureusement, non seulement il n'en sera rien mais, en plus, Kelvin se rendra compte que l'échelle des températures doit comporter un minimum au-dessous duquel il est impossible de descendre, au risque d'aboutir à l'absurdité que constituerait l'existence d'une source froide permettant d'obtenir, grâce à une machine "type Carnot", plus de travail que l'équivalent mécanique de la chaleur prélevée à la source chaude. Ainsi s'élabore l'échelle des températures absolues (en degrés Kelvin), la seule utilisable en thermodynamique, et que l'on peut définir en gros comme suit :

- ▶ zéro absolu : $- 273^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{K}$
- ▶ glace fondante : $0^{\circ}\text{C} \rightarrow 273^{\circ}\text{K}$
- ▶ eau bouillante : $100^{\circ}\text{C} \rightarrow 373^{\circ}\text{K}$

Il ne restait plus qu'à poser la cerise sur le gâteau et c'est à Rudolf Clausius (1822 – 1888) que va revenir cet honneur. En 1850 il publie "*Sur la puissance motrice de la chaleur*", ouvrage dans lequel, non seulement il réalise une synthèse brillante des travaux de Carnot, Joule et Kelvin, mais encore il établit une expression mathématique du cycle de Carnot.

C'est au cours de ce travail qu'il s'aperçoit que la température constitue un diviseur intégrant de la quantité de chaleur et que *la somme de dQ/T de l'état 1 à l'état 2 d'un système ne dépend que de l'état initial (1) et de l'état final (2) de ce système et correspond donc à la différence d'une fonction d'état*³⁵ (qu'il désigne par S), soit $S_2 - S_1$. Dans un premier temps il appelle cette fonction d'état *äquivalenzwerth*, qui deviendra par la suite "entropie", terme que l'on peut traduire par "facteur d'évolution".

A ce stade déjà, les résultats de Clausius méritent l'admiration. Pourtant notre physicien va beaucoup plus loin encore. Par l'expérience, par l'observation rigoureuse des faits (par exemple la chaleur passe spontanément d'un corps chaud vers un corps froid et jamais l'inverse), il assigne un sens obligé à l'évolution de l'entropie :

pour un système isolé,

- tandis que l'énergie ne peut présenter aucune évolution puisqu'elle se conserve ($\Delta U = 0$, premier principe),
- l'entropie peut évoluer mais alors elle ne peut que croître ($\Delta S \geq 0$, second principe).

³⁵ L'état d'un système est défini par ses variables d'état. Par exemple pour les gaz : pression, volume, température (P, V, T). Les variables d'état sont reliées entre elles par une relation d'état (pour les gaz $PV = nRT$). Une fonction d'état, par exemple l'entropie, ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système considéré ($\Delta S = S_2 - S_1$).

3 – LA CHIMIE AUX ORDRES DE L'ENTROPIE

Ce que le chimiste attend surtout de la thermodynamique, ce sont des règles simples, nettes et aisées à manier, qui lui servent de fil conducteur dans l'effroyable dédale des faits chimiques déjà connus, qui le guident au cours de ses recherches, qui lui marquent exactement, en chaque réaction, les conditions variables dont il peut disposer et les circonstances essentielles qu'il est tenu de déterminer.

Pierre Duhem

Pour la compréhension de la suite, il est indispensable d'ouvrir ici une parenthèse. Clausius a défini l'entropie comme le rapport Q/T . Peut-on lui donner une signification plus "physique" ? En fait oui, car elle intervient lors des transferts d'énergie sous forme de chaleur. Or tous les transferts d'énergie obéissent à la même règle : ils s'expriment comme le produit d'une grandeur intensive par une grandeur extensive. Prenons un exemple simple, celui d'une force F se déplaçant dans sa direction d'une petite longueur dL . Le travail mis en jeu sera :

$$dW = F \cdot dL$$

Les forces sont des grandeurs intensives, elles ne s'additionnent pas : si l'on applique à un solide 10 forces de 1Newton, leur résultante n'est pas, en règle générale, 10Newton, elle peut même être nulle. En revanche si vous parcourez 10 fois 100 mètres, même dans tous les sens, vous aurez parcouru au total 1000 mètres ; la distance est une grandeur extensive.

La même règle vaut dans un domaine qui intéresse particulièrement les chimistes, celui du travail des forces de pression des gaz. Si l'on considère un volume V de gaz à la pression P et si l'on fait varier son volume d'une valeur dV suffisamment petite pour pouvoir considérer la variation de pression comme quasi-nulle au cours de l'opération, alors le travail mis en jeu prend la forme : $dW = P \cdot dV$; ici P représente la grandeur intensive et V la grandeur extensive. Voyez vous-mêmes : si vous faites communiquer deux bouteilles d'air, l'une de 10 litres à 2000 pascals, l'autre de 20 litres à 1000 pascals, vous obtiendrez une enceinte de 30 litres d'air, mais certainement pas à la pression de 3000 pascals.

Les transferts de chaleur (Q) obéissent au même type de relation ; seulement, dans ce cas la température (T) représente la grandeur intensive et l'entropie (S) la grandeur extensive :

$$dQ = T \cdot dS$$

Au début et très approximativement, on se figurait l'entropie comme l'espace invisible mais bien réel dans lequel évolue la température pour réaliser les transferts de chaleur ce qui, du point de vue de la thermodynamique phénoménologique, n'est pas tout à fait faux. Cependant, et pour anticiper un peu, on sait maintenant grâce à Boltzmann³⁶ que l'entropie est liée au niveau de désordre du système considéré, à l'échelle de l'infiniment petit. Plus la température s'abaisse et plus le désordre tend à diminuer. Au zéro absolu (-273°C) il disparaît et l'entropie devient nulle (troisième principe).

L'expression $\Delta Q/T$ utilisée pour rendre compte de la variation de l'entropie comporte une conséquence remarquable. Toutes choses égales par ailleurs, l'introduction d'une même quantité de chaleur ΔQ cause plus d'augmentation d'entropie (et donc de désordre) à basse température qu'à haute température, de la même façon que l'arrivée d'un éléphant est plus à redouter dans un magasin de porcelaines que dans une casse automobile. C'est le secret de toutes les machines thermiques

³⁶ Ludwig Boltzmann (1844 – 1906). Physicien allemand, auteur de l'équation $S = k \cdot \text{Log}W$ dans laquelle W ne représente pas le travail mais le nombre d'états possibles du système à l'échelle de l'infiniment petit et donc le désordre.

De ce fait, la formule de Clausius permet de calculer très précisément le rendement idéal de ces machines. Pour obtenir le maximum de travail, il faut payer la "dette entropique" avec la plus grande parcimonie ou, comme disent les conseillers fiscaux, sans y laisser une plume de trop. Or au cours d'un cycle, l'entropie ne peut qu'augmenter, au mieux rester constante, et dans ce dernier cas (le plus favorable) l'entropie perdue par la source chaude Q_h / T_h sera égale à l'entropie gagnée par la source froide Q_c / T_c . Dans ces conditions, le travail obtenu est égal à :

$$W = Q_c - Q_h = Q_c - Q_c T_h / T_c = Q_c (1 - T_h / T_c)$$

ce qui correspond au résultat prévu par Carnot et Clausius.

On aurait pu espérer que la chimie bénéficierait rapidement des acquis de Clausius, ce qui était par exemple le vœu d'un Duhem. Mais les choses ne sont jamais aussi simples.

En 1865 Berthelot se lança dans une nouvelle voie de recherche : la thermochimie.³⁷ Malheureusement ses expériences ne considéraient qu'une seule donnée : la chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction. Il en vint à proposer un certain nombre de "lois" dont la plus célèbre, dite du travail maximum, s'exprime de la façon suivante : « Toute changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. » Or cette loi est fautive, en dépit de toutes les contorsions de Berthelot pour la justifier. Chaque fois qu'on lui oppose un contre-exemple, il s'entête à parler d'exception, ce qui finira par lui attirer en 1893 cette réplique exaspérée et furibonde de Duhem : « Si cela continue, bientôt la loi du travail maximum va se réduire à cette proposition : *Toute réaction qui n'absorbe pas de la chaleur en dégage.* »

Toutefois la ruine des prétentions simplistes de la théorie thermique de Berthelot ne viendra pas de leur critique directe mais du succès de la théorie thermodynamique concurrente qui, en s'appuyant sur l'œuvre de Clausius, établira les conséquences du second principe applicables à la chimie, grâce à des hommes comme Pierre Duhem (1861 – 1916) et surtout l'américain Willard Gibbs (1839 – 1903), le véritable fondateur de la chimie physique en général et de la thermodynamique chimique en particulier.

Pour étudier l'évolution des systèmes chimiques, les thermodynamiciens durent "inventer" et utiliser des grandeurs autrement plus élaborées que la chaleur, comme par exemple l'enthalpie ($H = U + PV$), l'énergie libre ($F = U - TS$) et l'enthalpie libre ($G = H - TS$, merci Gibbs). A partir de là il fut possible de prévoir ou d'interpréter des phénomènes d'une grande complexité, comme par exemple (liste non limitative) :

- les conditions des équilibres chimiques, les constantes d'équilibre, le rendement des réactions, la variance.
- la composition des mélanges et les valeurs molaires partielles.
- la solubilité, les azéotropes.
- l'allotropie cristalline (ex : passage du graphite au diamant).
- les générateurs électrochimiques.

³⁷ Comme à son habitude, Berthelot croit (ou laisse croire) qu'il est un pionnier en la matière. Or les premières expériences thermochimiques de Lavoisier, sur les conseils de Laplace, remontent à 1783. Quant à sa fameuse (mais fautive) loi du travail maximum, elle est énoncée dès 1854 par le danois Julius Thomsen (1826 – 1909).

Pourtant, la thermodynamique ne peut pas tout prévoir ; le temps est absent de ses équations. Elle, si loquace lorsqu'il s'agit de prédire le sens et le terme des évolutions chimiques devient soudain muette comme une carpe lorsqu'on l'interroge sur la vitesse de ces mêmes évolutions. Or cette vitesse présente un intérêt essentiel dans la pratique industrielle (si une réaction est possible mais prend plusieurs années pour se réaliser, autant dire que sa valeur pratique est nulle). Dans ce domaine seule la cinétique peut répondre.

Une fois n'est pas coutume, je terminerai par un conseil. Si un Géo Trouvetout vient vous proposer le projet d'un dispositif magique, capable de fournir de façon pratiquement gratuite de la force motrice, de la chaleur, de l'énergie, ...opérez de la manière suivante :

1. Faites participer par la pensée le prodigieux appareil à un système isolé assez vaste pour lui permettre de fonctionner (au moins quelque temps).
2. Calculez si le fonctionnement de cette merveille conduit à augmenter ou au contraire à diminuer l'entropie de votre système isolé.
3. Dans le second cas, hautement probable, écoutez sans égard le charlatan.

.....et pour en savoir (beaucoup) plus : P.W. ATKINS – *Chaleur et désordre* (Pour la science)



ADOLPHE CARNOT

LEBLANC

ET LA SOUDE ARTIFICIELLE



Cet homme, qui fut certainement l'un des plus grands bienfaiteurs de l'humanité, vécut de pauvreté et mourut de désespoir.

August von Hofmann

Les étudiants qui se rendent à l'Université de Paris X descendent à la station du RER Nanterre Université qui, encore au début des années 60, portait le nom de La Folie. Aucun d'entre eux vraisemblablement ne se doute que sur ce site consacré aux études littéraires s'élevait, il y a environ 200 ans, l'une des premières et des plus importantes usines de chimie lourde de France : la fabrique de soude artificielle dirigée par le fils du célèbre chimiste Jean Darcet (1725 – 1801), fonctionnant et prospérant grâce au procédé découvert par Nicolas Leblanc, alors réduit à la misère.

Avant 1790, le produit vendu sous le nom de soude restait à la fois rare, cher et indispensable. En fait il ne s'agissait pas de notre soude caustique (ou hydroxyde de sodium) mais du carbonate de

sodium, utilisé pour le blanchissage du linge, le dégraissage des laines, et surtout pour la fabrication du verre et du savon. Dans la suite de cet article il sera désigné par *soude* (en italique). Au demeurant, cette dénomination de *soude* appliquée au carbonate de sodium n'est pas chimiquement incohérente. À l'inverse du chlorure qui est le sel d'un acide fort, le carbonate est le sel d'un acide faible et même très faible, l'acide carbonique " H_2CO_3 " qui peut être très facilement déplacé sous forme de CO_2 . Aussi dans la plupart des applications, y compris pour la fabrication des savons, le carbonate se comporte sensiblement comme l'hydroxyde (ou soude caustique).

1 – LA SOUDE NATURELLE

Dans l'Antiquité le besoin d'alcali, surtout pour les soins de propreté (fabrication de savons), était déjà considérable.

Hugo Herdmann

Sans surprise, on trouve l'Égypte ancienne comme première productrice, utilisatrice et même exportatrice de carbonate de sodium. Il faut ajouter que la nature a bien facilité les choses pour les Égyptiens : les bords des lacs salés situés à l'ouest du delta du Nil se recouvrent pendant les périodes de sécheresse de croûtes salines blanches appelées *natron*³⁸, constituées d'un mélange de sel marin et de carbonate de sodium, la teneur de ce second composé excédant rarement 20%.³⁹

Lors de l'expédition d'Égypte de 1798, Berthollet s'interroge sur la genèse de cette *soude* et le premier il propose l'existence d'une double décomposition entre le calcaire sous-jacent et le sel marin, favorisée par l'effet de "masse" du NaCl, très majoritaire :



Cette idée est captivante dans la mesure où elle prévoit les équilibres chimiques et la loi d'action de masse qui régit leur déplacement. Malheureusement, l'insolubilité du carbonate de calcium tend à déplacer l'équilibre vers la gauche, en raison d'un principe établi par Berthollet lui-même.⁴⁰ En outre, elle conduit celui-ci à croire que toutes les réactions chimiques ne sont que des équilibres et, partant, à rejeter la loi des proportions définies, énoncée par Joseph Proust.

Les Européens n'ayant pas la chance, comme les Égyptiens, de se baisser pour ramasser du natron, commencèrent à partir du moyen-âge à fabriquer de la *soude* naturelle à partir des plantes, imitant en cela les Arabes. Ces derniers appelaient kali ou alkali toutes les plantes dont les cendres contiennent de la *soude*. De là notre terme chimique alcali mais aussi le nom de certaines plantes comme la kali gésicium.

Pour ce qui concerne la France, les centres de production étaient situés soit en Bretagne à partir du varech (ou goémon), soit sur la Méditerranée à partir des espèces *salsola* et *salicornia*. Toutes ces plantes contiennent du sodium sous forme de sels organiques : acétate, oxalate et tartrate pour l'essentiel.

Le procédé de fabrication comprenait les phases suivantes :

³⁸ Du mot *natron* dérivent l'autre nom du sodium, le natrium, et son symbole, Na.

³⁹ Par un retour de l'histoire assez exceptionnel en chimie, les USA ont relancé ces dernières années l'extraction de la *soude* naturelle à partir de certains lacs salés pour près de trois millions de tonnes par an.

⁴⁰ Un acide, une base ou un sel réagissent en général sur un sel lorsqu'il peut se former, dans les conditions de l'expérience, un acide, une base ou un sel insolubles ou volatils.

- après récolte, séchage au soleil sur des claies
- brûlage des plantes sur des grilles et recueil des cendres
- lavage à l'eau des cendres pour en extraire la fraction soluble (lixiviation)
- filtration puis évaporation de la solution obtenue, aboutissant à la formation de soude

Comme pour les vins, les soudes naturelles se répartissaient en crus, les plus appréciées étant celles d'Espagne : Alicante, Carthagène, Malaga. Toutefois les verriers vénitiens et français (Saint Gobain), donnaient leur préférence à la soude de Narbonne. La teneur réelle de ces soudes en carbonate restait modeste : 15% pour la meilleure en France et guère plus en Espagne. Par ailleurs, compte tenu de leur mode de fabrication, elles se négociaient à un prix élevé. La France, eu égard à la rareté de ses sites exploitables et à l'importance de ses besoins, demeurait un pays importateur, essentiellement d'Espagne, ce qui explique sa motivation ancienne à promouvoir une synthèse à partir du sel de mer (NaCl).

La première tentative intéressante dans ce sens, en 1777, est due à un bénédictin, le Père Malherbe, alléché par le prix de 2400 francs d'un concours proposé par l'Académie Royale des Sciences. Avec beaucoup de clairvoyance il choisit de partir non du chlorure mais du sulfate (ou sel de Glauber) en le traitant à chaud par un mélange pulvérulent de charbon et de fer pour obtenir, espérait-il, de la soude caustique (notre NaOH). Toutefois, et contrairement à son attente, une telle opération ne pouvait conduire, au mieux, qu'au sulfure.

En fait, pour cette entreprise dont il ignorait tout des aspects théoriques, Malherbe s'inspirait d'un ouvrage de Stahl traduit en français en 1766, le *Traité du Soufre*, dans lequel le chimiste allemand prétendait obtenir un "foie de soufre" à partir d'un sulfate par calcination en présence de charbon. Un peu naïvement son imitateur français pensait obtenir de la soude en extirpant le soufre du sel de Glauber.

Malherbe et ses concurrents immédiats n'aboutirent qu'à des échecs. La chimie semblait être tombée sur un os.

2 – LA FRANCE N'A PAS DE SOUDE MAIS LEBLANC A UNE IDÉE

La découverte de la soude factice a mis à la disposition des arts industriels un alcali puissant à bas prix dont la production ne connaît pas de limite, puisqu'elle a pour base le sel marin.

Jean-Baptiste Dumas

Nous avons déjà vu qu'au 18^{ème} siècle la médecine, la pharmacie et la chimie demeuraient étroitement liées. Cette fois c'est un médecin qui va relancer les recherches sur la soude artificielle (ou factice) : Nicolas Leblanc (1753 – 1806).

En 1780 il est au service du duc d'Orléans, le futur Philippe Égalité, en tant que médecin-chirurgien, mais dès 1784 il réfléchit à la possibilité d'extraire de la soude à partir du sel marin, très intéressé lui aussi par les 2400 francs toujours offerts par l'Académie des Sciences, faute de candidat sérieux. Pour se lancer dans l'aventure les compétences en matière de chimie ne lui manquent pas. En revanche, l'argent lui fait totalement défaut.

Pour son bonheur son "patron" le duc d'Orléans se pique de chimie, en amateur éclairé, et veut bien subventionner les recherches de son médecin à condition que celui-ci se place sous le contrôle d'un expert incontestable. Ce sera le chimiste Darcet. C'est ainsi que Leblanc commence son travail au Collège de France, dans le laboratoire de Darcet, intelligemment secondé par son préparateur, Dizé.

Dans une première série d'expériences, il reprend les manipulations de ses prédécesseurs. Comme eux il n'obtient qu'un peu de sulfure, beaucoup de déboires, et pas l'ombre d'un alcali.

Darcet est sur le point de transmettre un rapport défavorable au duc d'Orléans. Leblanc le supplie de lui accorder un délai de grâce. Aidé pour une fois par la chance, il est en train d'explorer une nouvelle voie de synthèse. En effet, en réalisant sa calcination (sulfate + charbon) sous un courant de CO_2 dans le but de doser le sulfure formé il observe, à sa surprise, l'apparition d'un peu de *soude*. Toutefois le rendement et l'emploi du CO_2 rendent impraticable l'industrialisation d'un tel procédé.

Sans se décourager, Leblanc choisit de remplacer le gaz carbonique par la craie (carbonate de calcium). Il réalise ainsi trois sortes d'essais :

- Par voie humide. C'est un échec total.
- Par voie sèche, à chaud, mais sans forcer la température. C'est un demi-échec.
- Par voie sèche à température plus élevée, jusqu'à fusion partielle des réactifs. C'est un succès. Leblanc obtient une masse grise à haute teneur en carbonate qui peut être épuré par lixiviation.

Il faut dire que pour ce troisième essai Darcet a rendu un signalé service à Leblanc en lui conseillant d'opérer dans un creuset réfractaire et non dans sa traditionnelle marmite en fonte.

On est en 1789 et Leblanc n'a qu'une idée en tête : monter sa fabrique, prouver que sa *soude* peut être obtenue en grande quantité à un prix très concurrentiel par rapport à la soude naturelle. Là encore il se heurte à l'obstacle qui le poursuivra toute sa vie : le manque d'argent.

Encore une fois il se tourne vers le duc d'Orléans qui accepte de financer l'opération à condition qu'une véritable association d'intérêts soit établie devant notaire. Leblanc y apporte ses secrets de fabrication, Dizé ses compétences techniques et Son Altesse Sérénissime (ainsi le duc se désigne-t-il dans l'acte) une somme de 200.000 livres tournois, soit 170.000 francs.

Et c'est reparti. En 1791 la première usine de soude artificielle sort de terre à côté du port de Saint Denis, en bord de Seine. Elle arrive à point nommé. Les remous révolutionnaires tarissent peu à peu les importations de *soudes* étrangères, notamment espagnoles. Or dès 1792 Saint Denis produit de 200 à 300 Kg de *soude* par jour, sans parler du sel ammoniac (NH_4Cl). Il s'agit incontestablement d'une jolie prouesse en matière de développement industriel (passage direct du laboratoire à l'unité de production).

Le procédé de fabrication peut être résumé de la façon suivante :

1 – traitement du sel marin par le vitriol selon la réaction découverte par Glauber :



L'acide chlorhydrique ainsi obtenu apparaissait comme un déchet particulièrement encombrant. Seule une partie pouvait être valorisée par combinaison avec l'ammoniac⁴¹ pour donner du sel ammoniac (ou chlorure d'ammonium, NH_4Cl).

2 – calcination. Le mélange pulvérulent : sulfate de sodium, charbon, craie (rapports en poids 1 / 1 / 0,5) est mis à "cuire" dans un four à réverbère vers 900°C. Régulièrement le milieu réactionnel, plus ou moins pâteux, est remué à l'aide d'un ringard ; il s'en échappe des flammèches, très utiles afin de conduire convenablement la réaction pour un œil exercé.

A ce stade se développent deux réactions concomitantes. D'une part la réduction du sulfate en sulfure :



⁴¹ L'ammoniac (NH_3) était alors produit par "distillation" sèche des matières animales.

(l'oxyde de carbone s'enflamme spontanément à l'air, d'où l'apparition des fameuses flammèches)

D'autre part la double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de calcium :



3 - après refroidissement, le produit brut est épuré par lixiviation puis cristallisé en soude.

Leblanc a réalisé son rêve et son avenir semble assuré. Hélas, le 6 novembre 1793, Son Altesse Sérénissime qui se croyait pourtant à l'abri de ce désagrément après avoir voté la mort de son cousin Louis XVI, monte à son tour sur l'échafaud.

En un instant la vie de Leblanc bascule. Son usine de Franciade (nom dont on avait affublé Saint Denis), réputée la propriété du feu duc d'Orléans, est placée sous séquestre, les matières premières, les produits, le matériel jusqu'aux chevaux, vendus⁴², les ouvriers dispersés.

Les conséquences de cette opération de basse politique ne se firent pas attendre. Quelques mois plus tard, aucune importation n'étant plus possible compte tenu des événements, la République s'aperçoit qu'elle manque cruellement de soude.

Pour faire face à cette inquiétante pénurie, le Comité de Salut Public s'avisa de faire appel au civisme en demandant aux citoyens concernés de lui faire part de leurs lumières en matière de soude artificielle. Shée, son ancien collaborateur, prévient immédiatement Leblanc et sa supplique apparaît aujourd'hui comme de l'humour au second degré : « J'imagine que tu es parfaitement au fait de cette affaire, et ton patriotisme t'aura suggéré sur le champ, j'en suis sûr, le sacrifice de ton secret, fruit de tes longues et laborieuses recherches. » En effet, au cours de ces douces années, l'absence de civisme conduisait droit sous le couperet du « rasoir national » selon l'expression imagée du Père Duchêne.

On vit alors un tas de pauvres diables qui savaient, croyaient savoir ou redoutaient de savoir quelque chose sur le sujet, se mettre à table avec une touchante spontanéité. Parmi eux on peut citer Alban, Mailherbe, Athénas, Chaptal, Bérard, Guyton de Morveau, Carny, Ribeaucourt, Souton et Valentino. Personne n'aurait pu imaginer qu'il y avait tant de « sachants » en matière de soude artificielle ! Mais seules les révélations de Leblanc apparurent de première importance. Par contrecoup ce dernier perdait sa seule fortune : ses secrets de fabrication.

3 - SPLENDEURS DE LA SOUDE ET MISÈRES DE LEBLANC

Les fabriques de soude, fondées sur l'emploi du procédé de Nicolas Leblanc ont constitué les véritables écoles pratiques de l'industrie chimique moderne.

Jean-Baptiste Dumas

Après le dépeçage de son usine de Saint Denis et la divulgation de son mode opératoire, Leblanc se retrouve pratiquement à la rue. Il va vivre de ce que nous appellerions des petits boulots : mission minéralogique en Aveyron, régisseur des poudres et salpêtres, rapporteur de la commission des Hôpitaux (il est médecin de formation) et même...émailleur. Cependant le plus pénible pour lui fut d'être contraint, au mois de brumaire an III (novembre 1794 style esclave), de procéder à l'inventaire du laboratoire de Lavoisier, un maître qu'il vénérât, en vue de la vente de ses appareils⁴³. Commence aussi pour lui une longue et pénible procédure en vue de se voir accorder au

⁴² Cette vente rapporta 120.818 francs et 42 centimes.

⁴³ On connaît ainsi, du moins pour ce qui concerne ses instruments de travail, le produit de la tête de Lavoisier : 7.267 livres et 16 sols.

moins un début de dédommagement pour le préjudice qu'il a subi. En fait il n'y parviendra jamais. Le Ministre de l'Intérieur lui accordera 3000 francs à titre de récompense en mars 1799 ; il ne touchera que 600 francs. Tous les prétextes sont bons pour ne pas le payer : la guerre, l'état des finances, les changements du personnel politique, les finasseries administratives. Leblanc se suicidera le 16 janvier 1806.

Pendant que Leblanc se débattait sans succès pour obtenir une toute petite partie de son dû, le fruit de son travail n'était pas perdu pour tout le monde, loin s'en faut. Dès le début du 19^{ème} siècle, la seule région parisienne produisait 22 tonnes de *soude* artificielle par jour. Viendront ensuite (1805) les usines de Rouen, Marseille et Lille.

Les Anglais, qui eux considéraient Leblanc comme un véritable bienfaiteur, se lancèrent dans cette grande aventure industrielle avec le talent qu'on leur connaît. Ainsi, dès 1855 ils atteignaient la production record de 150.000 tonnes/an de *soude* Leblanc soit environ deux fois plus que les Français. Il n'est pas exagéré de dire, à la suite de Dumas, que la prospérité de l'industrie chimique du 19^{ème} siècle s'est édifiée en grande partie grâce à la réussite du procédé de Nicolas Leblanc qui demeurera sans concurrent sérieux pendant plus de 70 ans.

Il sera détrôné, à partir de 1870 par le procédé à l'ammoniac d'Ernest Solvay (1838 – 1922) présentant trois avantages économiques essentiels :

- Sa réalisation à une température modérée
- L'utilisation d'ammoniac alors excédentaire (eaux ammoniacales des usines à gaz)
- Le recyclage important des sous-produits

Il consiste à traiter par le gaz carbonique une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'ammoniac pour obtenir du bicarbonate de sodium qui, peu soluble, précipite :



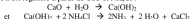
Le bicarbonate est calciné pour donner le carbonate (*soude*) :



Le CO₂ nécessaire s'obtient par chauffage du carbonate de calcium (ou craie) :



Quant à l'ammoniac, il est régénéré à partir de CaO et NH₄Cl :



Tout cela peut paraître un peu complexe au néophyte mais le résultat global est d'une simplicité renversante. Solvay réussit le miracle de fabriquer de la *soude* à partir du sel marin et de la craie, le rêve inaccessible des chimistes du 18^{ème} siècle et son procédé reste encore d'actualité. Cependant, contrairement à Leblanc qui put industrialiser sans difficulté son mode opératoire, il se heurta durant 10 ans, de 1861 à 1872, à des problèmes ardu de développement. Heureusement il parvint à mener à leur terme les modifications et les perfectionnements indispensables, sans trop de soucis financiers, son père étant lui-même industriel.

Pour ce qui concerne Leblanc, ce n'est qu'en 1856, à titre posthume, que son titre d'inventeur de la *soude* artificielle lui fut officiellement reconnu par le second Empire, à la suite d'un rapport particulièrement élogieux et circonstancié de Jean-Baptiste Dumas. Cette fois le gouvernement

ne se contenta pas de bonnes paroles et attribua à ses enfants une rente viagère afin de marquer la reconnaissance du pays pour l'œuvre mémorable de leur père.



Nicolas Leblanc

LES MÉTAUX BOUSCULENT L'ART DE GUÉRIR



Le nom seul de chimie semble annoncer la supercherie et la crédulité des hommes.

Pamphlet galénique (17^{ème} siècle)

Dès que la chimie fut capable de produire des composés artificiels, la question se posa très rapidement de savoir si ces produits nouveaux pouvaient être utilisés pour lutter contre les maladies et les souffrances de toutes sortes, ce que l'on appelait alors l'art de guérir.

Or, contrairement à ce que l'on pourrait imaginer, la réponse à cette question ne présentait aucun caractère d'urgence. En effet, depuis pratiquement toujours, les hommes avaient appris à utiliser dans l'art de guérir les ressources que la nature leur fournit en abondance, grâce aux plantes en particulier. Aussi l'introduction dans la pharmacopée de produits chimiques (ou alchimiques) fut très souvent considérée comme un procédé artificiel, voire barbare, de toute façon à éviter. On voit que le débat sur les "médecines douces" ne date pas d'aujourd'hui.

Ce n'est que très lentement que certains corps, particulièrement les métaux et leurs composés, firent leur apparition dans ce domaine (surtout à partir du 16^{ème} siècle) non sans susciter des réticences et de terribles querelles.

Toutes les polémiques vont finalement se cristalliser autour d'un métal, l'antimoine, administré au 17^{ème} siècle sous forme de vin émétique. Certains ont parlé de guerre de l'antimoine⁴⁴ et le terme n'est pas exagéré car le conflit monta vers 1650 à un tel niveau de passion et même de haine qu'il ne pouvait plus y avoir qu'un vainqueur et un vaincu. Le résultat fut stupéfiant : la Faculté dut baisser pavillon devant les apothicaires.

1 – LES ORIGINES

Soyez assurés, comme si un devin vous l'avait dit, qu'aussitôt que la nation grecque nous aura communiqué ses arts elle nous apportera une corruption générale qui s'introduira encore plus aisément si cette nation nous envoie ses médecins

Caton l'Ancien

Pour ce qui concerne l'Antiquité, l'Égypte ne nous a pas laissé les noms de ses grands médecins. En revanche, c'est dans ce pays que la médecine connut ses plus larges développements et cela plus de deux millénaires avant J.C. Son exercice reposait uniquement sur les prêtres car il se confondait avec l'art sacré, lequel comprenait également la pharmacie, la chirurgie et l'embaumement. Comme tout l'art sacré était par principe secret, il demeura difficile de connaître dans leurs détails les pratiques médicales qu'il comportait. Toutefois on suppose que la pharmacopée s'appuyait pour l'essentiel sur des compositions préparées à partir de plantes et d'ailleurs, l'ouvrage de référence des prêtres-médecins s'appelait *Le livre des 36 herbes*. Seul parmi les minéraux le natron (mélange de carbonate et de chlorure de sodium) faisait l'objet d'un emploi étendu, dans le domaine bien particulier de l'embaumement des corps. Il ne faut pas perdre de vue que pour les Égyptiens cet embaumement guérissait de la mort et donc se rattachait tout naturellement à la médecine.

Il faut attendre le début de l'ère chrétienne pour voir apparaître de façon avérée l'usage des métaux et de leurs composés avec Dioscoride (40 – 90) médecin militaire romain d'origine grecque qui signale l'emploi du sulfate de cuivre, de l'acétate de plomb, de l'arsenic et de l'antimoine (déjà !). Cependant il serait faux de faire de lui l'initiateur de l'introduction de la chimie en faveur de la médecine car sa réputation principale repose, au contraire, sur l'emploi judicieux des plantes médicinales dont il a décrit plusieurs centaines d'espèces, observées au cours de ses campagnes militaires.

En fait Dioscoride, pour ce qui concerne la chimie, se présente surtout comme le témoin de son époque qui vit l'émergence d'une multitude de préparations, pas toujours élaborées à des fins strictement thérapeutiques, comportant par exemple de l'arsenic (alors appelé sandaraque) dont l'emploi connut une triste faveur pendant les règnes de Tibère, Claude et Néron. Il est hautement probable que Claude, Britannicus et Agrippine furent expédiés vers l'autre monde grâce à un mélange d'arsenic et d'aconit, pour autant qu'on puisse le savoir car les empoisonneurs sont ordinairement peu bavards.

L'arsenic se trouvait (et se trouve toujours) facilement dans la nature sous forme d'orpiment (sulfure As₂S₃) d'un jaune vif très caractéristique, qu'il suffit de faire griller pour obtenir

⁴⁴ François Millepierre dans son excellent livre : *La vie quotidienne des médecins au temps de Molière*.

l'anhydride arsénieux (As_2O_3) particulièrement redoutable car très actif même à faibles doses, sans que ni la couleur ni le goût ne puissent trahir sa présence dans les aliments ou les boissons. La chimie faisait là de bien mauvais débuts dans "l'art de guérir". Il est vrai aussi que Pline à la même époque regardait le poison comme « un moyen offert aux hommes perdus d'infamie de débarrasser la société de leurs personnes ». Son usage ne semble donc pas l'avoir beaucoup ému.

Toutefois il serait très injuste de réduire l'intervention de la chimie du premier siècle au seul arsenic ; d'autres composés sont mis à contribution, certains à très faibles doses, pour tenter de soigner véritablement :

- l'aerugo (oxyde de cuivre)
- la couperose bleue (carbonate de cuivre ou vert de gris)
- la couperose verte (sulfate de fer)
- le stibium (sulfure d'antimoine naturel) préconisé pour le traitement des plaies
- le spuma argenti (oxyde de plomb ou litharge) entrant dans la composition des emplâtres
- le salpêtre (KNO_3) considéré comme un diurétique
- l'alun (sulfate double d'aluminium et de potassium) utilisé pour stopper les hémorragies et nettoyer les plaies
- la chaux vive pour son rôle caustérisant, principalement vis à vis des ulcères (confection de cautères)

A tort ou à raison, toutes ces innovations sont attribuées aux médecins grecs ou d'origine grecque.

Sa philosophie médicale basée sur l'observation, l'expérience et l'empirisme, se rapproche beaucoup de celle de son illustre compatriote du 5^{ème} siècle avant J C, Hippocrate. Quoi qu'il en soit, son nom va servir de symbole à la médecine naturelle, par opposition à la chimie. Ainsi, près d'un millénaire et demi après la mort de Galien, la médecine dite galénique représentera l'obstacle le plus efficace à la diffusion des médicaments d'origine chimique.

2 – PREMIERS TIRAILLEMENTS

*Et toutes les herbes de la Saint Jean
N'ont pas pu me guérir de cette peste.*

Georges Brassens

Après la chute de l'Empire romain la médecine, du moins en occident, dégringole brutalement. Heureusement les Arabes, en grande partie grâce aux apports venus de Constantinople, vont recueillir, enrichir et développer le précieux dépôt de la médecine antique. On leur doit en particulier une organisation étonnamment moderne des soins médicaux, réalisant une distinction claire entre la médecine et la pharmacie, mais aussi réglementant par les textes et au profit du malade, les modalités des traitements. Ils sont les premiers à utiliser l'alcool de vin dans les préparations pharmaceutiques, par exemple pour composer des élixirs (mot arabe).

Le second siècle de notre ère voit l'arrivée d'un médecin qui va jouer un rôle prépondérant, surtout après sa mort, dans le débat houleux entre la médecine naturelle et la médecine chimique (ou chimie). Il s'agit de Galien (131 – 201) de son vrai nom Galénos, encore un grec, qui s'illustra en réalisant le premier la fameuse théraque, un mélange de 74 ingrédients supposé souverain contre toute forme d'empoisonnement.

Grâce à eux, du 8^{ème} au 11^{ème} siècle, l'art de guérir connut un renouveau incomparable dont bénéficièrent également les régions occitanes proches de l'Espagne. Ceci explique, entre autres, l'essor précoce de l'Université de Montpellier, créée dès 1150.

Jusqu'au 14^{ème} siècle en Europe, la médecine va demeurer essentiellement galénique, à base de plantes et d'épices (ce qui revient au même). Par exemple le poivre sert à réaliser des emplâtres et le vin poivré est recommandé comme fébrifuge.

Ce n'est qu'au cours des 15^{ème} et 16^{ème} siècles, respectivement avec Basile Valentin et Paracelse que la pharmacopée renoue avec l'héritage du 1^{er} siècle en réintroduisant des produits chimiques dans les médicaments.

A partir de 1423, le moine bénédictin Basile Valentin étudie les effets de l'antimoine⁴⁵ (oxyde et sulfure) et lui attribue la vertu de purifier le corps en le débarrassant de ses mauvaises humeurs. Par ailleurs il préconise des bains à base de sel marin et de carbonate de potassium pour lutter contre les maladies de peau. Un peu plus tard, Perrault de Bonel, médecin personnel de Louis XI, visiblement influencé par les thèses alchimistes, préconise la prise régulière d'un "or potable" dont on ignore la composition.

Vers la fin du siècle, en 1492, la découverte de l'Amérique va avoir une répercussion profonde sur la médecine du 16^{ème} siècle, non seulement par l'introduction de nouvelles drogues mais surtout par l'arrivée d'une terrible contagion : la vérole (comme on disait à l'époque). En 1497 le roi de France assiège Naples. Des mercenaires espagnols, revenus des Amériques, sévissent dans les deux camps. Après l'échec lamentable de l'entreprise de Charles VIII, ils se dispersèrent dans toute l'Europe, semant sur leur passage le « mal napolitain » rigoureusement incurable par les moyens de la médecine galénique de l'époque. Cette situation alarmante va promouvoir la recherche de médications plus vigoureuses.

La responsabilité du grand chambardement incombe à Paracelse (1493 – 1541). Le personnage a déjà été évoqué dans l'article *A l'aube de la chimie*. La rude polémique qu'il entame avec les galéniques ne se terminera qu'un siècle et demi plus tard, en 1666, par sa victoire posthume. Plus que ses propres contributions, ce sont ses critiques virulentes et même destructrices, qui vont lui attirer des opposants irréductibles. Il ira jusqu'à brûler les œuvres de Galien, et pour faire bonne mesure celles d'Avicenne, devant ses élèves ébahis.

Encore jeune Paracelse apprend l'alchimie avec Jean Trithème, un moine de l'abbaye de Spanheim. Dès 1525 il commence à essayer des médicaments préparés à partir de métaux tels que le zinc, l'étain, l'argent et le mercure. Il soigne ou tente de soigner ainsi l'hydropisie et la syphilis. Toutefois ses tentatives reposent sur une théorie extrêmement discutable, celle de la « signature » : les médicaments doivent présenter un lien avec l'organe ou la maladie qu'ils sont censés soigner. Par exemple, un composé jaune a vocation à soigner la jaunisse.

Pour en revenir au « mal napolitain », son traitement dès le milieu du 16^{ème} siècle se réalise, suite à l'impulsion donnée par Paracelse, à l'aide de l'onguent gris (qui a donné lieu dès l'origine à un jeu de mots digne de l'almanach Vermot) préparé à partir de mercure métallique⁴⁶. Des frictions à base de cet onguent étaient appliquées au patient (bien nommé) jusqu'à déterminer chez lui une intense salivation. Un chroniqueur du temps ironisait : « Le mercure est souve-

⁴⁵ Une légende veut que Basile Valentin ait empoisonné l'ensemble de sa communauté monacale en lui administrant du Sibium (d'où l'étymologie d'antimoine). Cela apparaît peu vraisemblable et relève plutôt d'une plaisanterie galénique. Plus sérieusement, l'antimoine se trouvant dans la nature associé à d'autres métaux, son nom proviendrait d'*anti-moros* (jamais seul).

⁴⁶ Le mercure, associé à l'iode et à l'arsenic était encore utilisé par Philippe Ricord (1800 – 1889). Au début du 20^{ème} siècle, l'utilisation de produits à base d'arsenic (1910) puis de bisarath (1921) permettra d'améliorer considérablement le pronostic. Mais c'est finalement la médecine galénique qui, à partir de 1940, vaincra la syphilis grâce à la pénicilline, extraite d'une moisissure.

rain pour faire disparaître la vérole : lorsqu'il ne supprime pas la maladie, il supprime le malade. »

Peu à peu la résistance des médecins galéniques s'organise. En 1566 leur lobby est assez puissant pour faire décréter que l'antimoine, en tant que poison, ne doit plus être utilisé en médecine. Et la Faculté ne badine pas : de plus en plus sévère, elle ira jusqu'à exclure le docteur-médecin⁴⁷ Pierre Paulmier, en 1609, pour avoir contrevenu à son interdiction.

Pourtant une telle sévérité étonne lorsqu'on sait qu'au cours de ces années, la médecine galénique s'est "enrichie" de médicaments que l'on s'attendrait davantage à voir sortir du chaudron des sorcières de Macbeth que de la boutique d'un apothicaire : sang de bouc, poudre de cloportes, huile de scorpions, poudre de vipères, boyaux de loup... Qu'importe, ce sont des produits naturels.

3 – L'IVRESSE DU VIN ÉMÉTIQUE

SGANARELLE

Il y avait un homme qui, depuis six jours, était à l'agonie ; on ne savait plus que lui ordonner, et tous les remèdes ne faisaient rien ; on s'avisa à la fin de lui donner de l'émétique.

DON JUAN

Il réchappa, n'est-ce pas ?

SGANARELLE

Non, il mourut.

DON JUAN

L'effet est admirable.

SGANARELLE

Comment ? il y avait six jours entiers qu'il ne pouvait mourir, et cela le fit mourir tout d'un coup. Voulez-vous rien de plus efficace ?

Molière (Don Juan)

En dépit de l'interdiction de 1566, l'antimoine poursuivait, au début du 17^{ième} siècle, une carrière tout à fait honorable. Il n'était plus administré que sous forme de vin émétique, en fait un tartrate d'antimoine dissous dans du vin, qui avait pour vertu de vider le corps de ses mauvaises humeurs, tant par le haut (d'où son nom d'émétique) que par le bas. Son emploi était réclamé par les malades eux-mêmes qui, comme toujours, refusaient obstinément de partir pour l'autre monde avant que l'on ait épuisé tous les secours de la science. Il était aussi soutenu par les apothicaires qui y voyaient une source non négligeable de revenus. A cet égard Hamelin, médecin de la Faculté de Paris, les flétrira en les traitant d'animaux les plus fourbes n'hésitant pas à corser leurs mémoires pour gagner des fortunes. Ces animaux les plus fourbes ne réservaient pas les bienfaits de leur art à la seule médecine officielle. A l'occasion ils donnaient un

⁴⁷ Les docteurs-médecins étaient habilités à soigner ; les docteurs-régents pouvaient en plus enseigner. Dans nos campagnes, les instituteurs ont longtemps été appelés régents.

coup de ponce, discret mais lucratif, aux empiriques, charlatans et autres marchands d'orviétan⁴⁸ dont le quartier général se situait sur le Pont Neuf. En toute bonne conscience d'ailleurs puisque ces empiriques bénéficiaient d'un privilège royal (qui sera confirmé en 1741) au grand dam de la Faculté qui voyait là une injustice criante. A quoi Gautier Garguille, empirique à la langue bien pendue, répliquait : « Ce que je trouve injuste, c'est que l'on paie également le médecin qui tue et celui qui guérit. »

Gui Patin, qui succédera à Saint-Jacques comme doyen, représente sans conteste le chef de file des médecins opposés à l'antimoine et la figure emblématique de la lutte qui fait rage. Comme on dit, ce n'est pas un homme commode à friser tous les jours, et mieux vaut ne pas faire partie de ses têtes de Turc. Quelques exemples :

- Il rabroue un huissier (Doussin) venu lui signifier un arrêt du Parlement : « Votre papier, je m'en torche. » Tel quel. « Monsieur, vous venez de prononcer des paroles indiscretes, sales et insolentes » bégaye le pauvre Doussin⁴⁹.
- Il clame partout son aversion pour les cures thermales, pourtant si prisées par les dames du beau monde. Sans doute les trouve-t-il trop chimiques ou insuffisamment galéniques. Quoi qu'il en soit, il prévient charitablement les maris : « Les eaux minérales font plus de cocus qu'elles ne guérissent de malades. »
- Il accuse publiquement son confrère Antoine Vallot d'avoir tué l'intendant des finances Gargant en lui faisant prendre du vin émétique et exerce sur lui son esprit caustique en ne l'appelant plus que Gargantua.

Alors que les troupes de la Faculté, conduites par Gui Patin (il n'est pas encore doyen), tentaient tant bien que mal d'endiguer le flot du vin émétique, un coup de tonnerre éclate en 1637. Le Parlement, lassé de voir les médecins et les apothicaires s'entre-déchirer, alors que sa mission est de maintenir la concorde entre les corporations, réunit un collège de 120 médecins afin de recueillir son avis sur l'antimoine. Parmi eux 92, soit plus des 3/4 se prononcent pour le vin émétique. Or la même année paraît le nouvel *Antidotaire*, correspondant à notre *Codex* et ce document très officiel comporte, page 40, parmi les médicaments autorisés...le vin émétique ! Patin faillit en tomber d'apoplexie. Il n'est pas long à découvrir le « traître » ; c'est Philippe Harduyn de Saint-Jacques, le doyen lui-même, qu'il accuse d'être l'âme du complot. Quant aux apothicaires, ils se frottent les mains et, forts de l'approbation de l'*Antidotaire*, relancent la préparation de leur fructueux vin émétique.

Patin n'a plus qu'à ronger son frein. Toutefois sa patience a des bornes. Très fragiles d'ailleurs. En août 1651 paraît un livre à la gloire de l'antimoine "ce plomb sacré, ce remède sublime", intitulé *La science du plomb sacré des sages* dont l'auteur n'est autre que Jean Charrier, médecin-régent de la Faculté. Patin convoque aussitôt le matin pour lui chanter poissies. L'entrevue est plus que houleuse ; de nos jours on parlerait d'une belle engueulade. Charrier ne cède pas et quitte même la salle sans saluer Patin qui est pourtant maintenant son doyen. Ce dernier, ivre de rage, se fait apporter le registre de la Compagnie et, usant d'un pouvoir discrétionnaire que rien ni personne ne lui reconnaît, raye de sa plus belle plume le nom de Charrier de la liste des médecins de la Faculté.

⁴⁸ L'orviétan n'était le plus souvent que de la thériaque de laquelle avaient été supprimés tous les ingrédients coûteux. A ce titre on pourrait l'assimiler à une thériaque du pauvre.

⁴⁹ Dans *Les Plaisirs* de Racine, L'INTIMÉ, déguisé en huissier, et exposé à la même situation, réagit avec un flegme tout professionnel : « Frappez, j'ai quatre enfants à nourrir. »

Lorsqu'à l'occasion d'une soutenance de thèse dont il est écarté, Charrier s'aperçoit de sa disgrâce, il ne fléchit pas et porte l'affaire devant la Justice. Sa position apparaît solide. D'abord il a le droit pour lui et en plus il soigne des personnes influentes qui seraient désolées d'apprendre que leur vie est tombée entre les mains d'un empirique. Outre une forte amende, Patin se voit condamné à ne plus jamais toucher aux droits, titres et privilèges du sieur Jean Charrier.

Et pourtant, Patin n'avait pas fini de graver son Golgotha. En 1658, le jeune roi est en train de guerroyer dans les Flandres lorsqu'il tombe victime d'une mauvaise fièvre. Depuis 1652 son médecin personnel est Antoine Vallot (le Gargantua de Patin). On fait prendre au roi du vin émétique et il guérit. L'affaire fait grand bruit. La Cour, déjà favorable, chante maintenant les louanges de l'antimoine. Les pro-émétique triomphent. L'irréductible Patin fait observer que la guérison du roi ne doit pas être attribuée à l'antimoine mais aux prières des gens de bien. Vaines paroles, que l'on comprendrait dans la bouche d'un curé mais qui sonnent étrangement dans celle d'un médecin. Ses outrances indisposent toujours plus de monde et suscitent toujours plus d'opposants.

En 1665, c'est l'hallali. Sans qu'aucune certitude ne puisse être établie, on pense que de l'entourage du roi lui-même partit l'ordre de clouer définitivement le bec à Patin tout en respectant les formes. Cette fois le Parlement dépêche deux enquêteurs pour "auditer" tous les médecins de Paris. Le résultat est limpide : 95% d'entre eux sont favorables à l'antimoine. Sur 200 praticiens, il ne reste plus que 10 réfractaires (dont l'inévitable Patin).

En conséquence, un arrêt du Parlement tombe le 16 avril 1666 autorisant sans aucune ambiguïté l'usage médical de l'antimoine et du vin émétique. Le même mois il est lu devant la Faculté réunie au complet et inscrit dans ses registres⁹⁰.

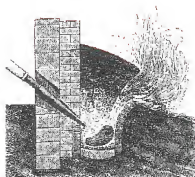
La guerre est finie. Entre la chimie et le *Codex* dont elle médite l'invasion, toute résistance organisée a disparu.

ET MAINTENANT..... Pour beaucoup, il semble évident que notre *Codex* du 21^{ème} siècle ne peut plus comporter aucun des médicaments préconisés par l'*Antidotaire* de 1637. Grave erreur. Le meilleur exemple en est peut-être fourni par l'*Eau de Mélisse des Carmes Déchaussés*, chef d'œuvre galénique, commercialisée dès le début du 17^{ème} siècle en tant qu'élixir, et qui 400 ans après poursuit une carrière aussi respectable que justifiée.

Quant à l'antimoine lui-même, il n'a pas fini de répandre ses bienfaits. Injecté sous la forme de N-méthylglucamine d'antimoine (vendu en France sous le nom commercial de glucantime) il permet de soigner les leishmanioses, maladies parasitaires tropicales que l'on peut rencontrer encore dans le sud de la France.

⁹⁰ Qui Patin mourra en 1672, assez largement déconsidéré.

LORSQUE RONFLAIENT LES FEUX CATALANS



A juste titre, le fer mérite d'occuper la première place parmi les métaux. Non seulement il est le plus répandu dans la nature mais encore le plus utile. Jamais sans lui la révolution industrielle du 19^{ème} siècle n'aurait pu se développer. Les chiffres parlent d'eux-mêmes : de l'ordre de 800.000 tonnes en 1800, la production mondiale de fer passe allègrement le cap des 30 millions de tonnes à la fin du siècle, soit trois millénaires et demi après les premiers balbutiements de sa métallurgie, au sud du Caucase.

Certains peuvent se demander pourquoi pendant si longtemps, disons pour faire bref de 1000 ans avant J.C. à la fin du Moyen-Âge, la métallurgie ne connaît pas de progrès très significatifs et le fer demeura une denrée rare. En fait c'est la question inverse qui est pertinente : par quel prodige des hommes sans connaissances théoriques, sans instruments de mesure, presque sans outils, ont-ils réussi la réduction des minerais de fer ?

Pour ne pas surcharger les parties "historiques" il m'apparaît opportun de rassembler dans un premier et court chapitre les aspects théoriques de la métallurgie du fer, du moins telle que la pratiquaient nos lointains ancêtres dans leurs "bus fourneaux", ce qui permet non seulement de souligner la complexité du phénomène mais aussi de rendre hommage à leur savoir faire.

1 – DEUX OU TROIS CHOSES QU'IL FAUT SAVOIR

Si le problème est ardu à résoudre, il peut s'énoncer en termes simples : « Voici du charbon de bois, voici du minerai de fer, faites-moi du fer métallique. » Inutile de préciser que la plupart de nos contemporains, même les plus convaincus de l'obscurantisme des temps anciens peuvent en rester cois, sans parler de quelques chimistes.

Le minerai en question consistait presque toujours en oxyde de fer ferrique (Fe_2O_3) jamais totalement pur, les impuretés constituant la gangue. Techniquement il fallait s'arranger pour provoquer, conduire et maîtriser de façon concomitante les réactions suivantes :

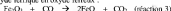
- Combustion (oxydation) du carbone :



- Réduction du gaz carbonique par le carbone incandescent :



- Réduction de l'oxyde ferrique en oxyde ferreux :



Ici apparaît une difficulté spécifique. Le minerai n'est jamais pur et contient généralement de la silice, présente dans la gangue. Une partie du FeO produit réagit en pure perte avec elle pour donner un silicate de fer facilement fusible, appelé scories ou laitier.

Certains métallurgistes romains découvrirent assez tôt un secret : ajouter au minerai un peu de calcaire, appelé "castine", ce qui a pour effet d'entraîner la silice sous forme d'un silicate double d'aluminium et de calcium, économisant d'autant le précieux FeO. Malheureusement, cette découverte capitale, non seulement ne fut pas généralisée dans l'Antiquité, mais se perdit pendant plusieurs siècles.

- réduction de l'oxyde ferreux en fer :



A part le fer, toujours impur, qu'il est nécessaire de traiter mécaniquement à chaud (cinglage) on obtient des scories, généralement riches en fer, abandonnées sur place et qui présentent un intérêt archéologique remarquable car elles renseignent en partie sur les procédés et les conditions opératoires mis en œuvre. Ainsi, une faible teneur en fer peut indiquer qu'un fondant (castine) fut utilisé.

Bien entendu l'oxygène nécessaire à la réaction 1 provenait de l'air. Il convenait donc de prévoir une ventilation qui pouvait être soit naturelle et aléatoire (vent) soit forcée, ce qui deviendra rapidement la règle. En effet l'ajustement du débit de l'arrivée d'oxygène constitue un paramètre essentiel. Il faut qu'il soit :

- Suffisant afin d'obtenir une température relativement élevée ($1100-1200\text{ }^\circ\text{C}$)⁵¹ nécessaire à la réalisation de l'ensemble du processus.
- Non excessif afin de ne pas opérer en milieu trop oxydant, au risque de voir disparaître tout le carbone sous forme de CO_2 .

⁵¹ Par comparaison la température la plus élevée dans un haut fourneau moderne, au niveau des étalages, voisine les $2000\text{ }^\circ\text{C}$.

A cet égard il convient d'observer que l'oxygène représente pratiquement le seul réactif ajouté en cours d'opération et donc le seul à permettre de régler l'allure de celle-ci. La maîtrise de débits de ventilation de plus en plus élevés conduira à l'évolution de la technologie jusqu'à la réalisation des hauts fourneaux et de la fonte, d'abord en Chine dès 300 ans avant J.C. puis beaucoup plus tard en occident, à partir du 15^{ème} siècle. Pour être complet il faut ajouter que l'arrivée de l'air devait avoir lieu dans un système réactionnel (charbon + minerai) préparé, proportionné et organisé de telle sorte que les réactions 1 à 4, toutes en hétérogénéité de phase (gaz / solide) puissent se produire. Tout ceci, répétons-le, un millénaire et demi avant notre ère. On peut applaudir.

2 - LE FER AU COMPTE-GOUTTES

Les rares métaux susceptibles d'exister à l'état natif furent les premiers à être mis à contribution :

- Le cuivre, dès le néolithique, environ 8000 ans avant J.C. Ce métal présente l'avantage de fondre à relativement basse température (1083 °C) et de pouvoir être coulé.
- L'or.
- Le fer météorique (utilisation à partir de 3000 ans avant J.C.). Ce fer présente la caractéristique de contenir environ 10% de nickel. Il est possible de rencontrer des blocs de plusieurs dizaines de kilogrammes.

Vers 2000 ans avant J.C. l'Égypte réalise une découverte de première importance : le bronze, alliage de cuivre avec environ 10% d'étain, que l'on peut fondre et couler comme le cuivre, mais nettement plus résistant que lui à l'état solide. Un marché étendu de l'étain (relativement rare) s'organise dès cette époque.

Enfin, pour en venir à notre propos, les premiers ateliers de fabrication de fer à partir de minerai apparaissent au sud du Caucase, approximativement vers 1500 ans avant J.C.

Il serait passionnant de savoir comment l'idée de réaliser cette opération a pu germer dans les cerveaux des premiers métallurgistes. Malheureusement nous n'en savons rien et l'on doit se contenter de l'hypothèse la plus probable : en construisant par hasard un foyer avec des blocs de minerai de fer, de petites loupes de métal se seraient formées, provoquant ainsi un processus de recherche empirique. On pense aussi que les tout premiers foyers métallurgiques devaient être très rudimentaires : une simple cavité aménagée dans la terre ou dans le rocher, au creux de laquelle s'employaient quelques couches de bois très sec et de minerai, avec un résultat forcément aléatoire.

Il est significatif d'observer que ces réalisations initiales suivent de très près la production des premières céramiques qui exigeaient pour leur cuisson une température continue de l'ordre de 1100 °C. L'obtention et le maintien d'une telle température constitue d'ailleurs une référence car outre la cuisson des "terres à feu" elle permet également la fusion du cuivre et du bronze ainsi que la métallurgie primitive du fer, y compris son travail à la forge⁵².

En Grèce, huit siècles avant J.C. les métallurgistes formaient une élite de la société ; Héphaïstos était un Dieu (les latins en feront Vulcain). La technologie des bas fourneaux présentait déjà les traits caractéristiques qu'elle allait conserver pendant près de 2600 ans :

⁵² Compte tenu de sa température de fusion élevée (1536°C) le fer ne pouvait être fondu. Cependant, dès 900 – 1000°C il devient malléable et peut être travaillé au marteau et à l'enclume.

- Utilisation d'un minerai de fer (oxyde de fer ferrique) très riche. Étant donné l'absence de tout moyen d'analyse, l'aspect physique retenait l'attention des mineurs : roche rouge foncé ou brun sombre, de densité élevée, ne comportant pas ou peu de parties blanchâtres (gangue) et brillante lors de la cassure.
- Usage de charbon de bois, obtenu par combustion ménagée dans des "meules" recouvertes de terre.
- Mise en œuvre d'une ventilation mécanique forcée et continue à l'aide de soufflets réalisés initialement en peau de chèvre et actionnés à pied d'homme. Une paire de soufflets assurant en pratique la continuité du "vent" dirigé à la base du foyer.

Au début, on obtenait une "loupe" spongieuse de seulement un à deux kilogrammes qu'il fallait immédiatement cingler, c'est-à-dire marteler à chaud pour en chasser les scories liquides et rassembler tout le fer en masse compacte.

Le procédé consommait en poids beaucoup plus de charbon que de minerai (le double en moyenne). Aussi le fer n'était-il produit que dans les régions riches en bois ce qui explique que le bronze se maintint longtemps dans les pays peu boisés. Par exemple, lors de la conquête de la Gaule, les Gaulois se battaient avec des épées en fer face à des Romains armés d'épées en bronze, en fait bien supérieures. Au plus fort de la mêlée, certains Gaulois devaient arrêter le combat pour redresser leur épée tordue sur leur genou. Fer ne veut pas dire acier.

Pendant longtemps, le fer va demeurer un matériau rare et cher. Ainsi, la pratique de ferrer les chevaux ne commença à se développer qu'à l'époque de Charlemagne. Cependant, dès le début de notre ère, un procédé original prend naissance en Italie, plus exactement dans l'île d'Elbe, riche en minerai d'oxyde ferrique de très bonne qualité (oligiste cristallisé en rhomboédres brillants). Ce type de traitement passera d'abord en Corse, puis en Espagne, de là enfin dans les Pyrénées orientales. Il y attendra à partir du 16^{ième} siècle un tel degré de perfection qu'il est resté dans l'histoire sous le nom de feu catalan ou de forge à la catalane.

Trois améliorations notables manquent dès le départ, il y a environ 2000 ans, l'essor du feu catalan (en fait sur l'île d'Elbe) :

- Constitution, au bas du foyer, d'un creuset ayant un triple but : allumer le feu, recueillir la loupe de fer et permettre l'évacuation des scories par un orifice initialement obturé par un bouchon d'argile.
- Diriger, à l'aide d'une lance de cuivre, un vent continu immédiatement au dessus du creuset et donc au dessus de la loupe.
- Répartir le minerai et le charbon non plus en strates horizontales mais en deux colonnes verticales : le charbon côté lance et le minerai du côté opposé.

Avantages :

- Economie de charbon et de ventilation.
- Possibilité d'obtenir une loupe plus conséquente et jusqu'à 6Kg de fer par opération (au départ).
- Le fer ainsi produit contient souvent un peu d'acier (fer aciéreux) ce qui favorise l'amélioration de ses caractéristiques mécaniques.

Peu à peu, à partir du 12^{ième} siècle un nouveau progrès commence à se diffuser : l'utilisation de la force hydraulique non seulement pour manœuvrer les marteaux nécessaires au cinglage de la

loupe (les martinets) mais également pour actionner les soufflets, permettant d'augmenter le débit du "vent" sans provoquer l'épuisement trop rapide des ouvriers.

De ce fait, à partir de cette époque et compte tenu de l'état calamiteux des moyens de transport, les installations vont se concentrer sur des sites réunissant trois conditions indispensables :

- Un minéral très riche.
- Des forêts pour produire le charbon de bois.
- Un cours d'eau susceptible de fournir l'énergie motrice nécessaire aux martinets et aux soufflets, puis plus tard aux bocards et aux trompes⁵³.

Tel est précisément le cas des Pyrénées, notamment de leur partie constituée actuellement par le département de l'Ariège (mine du Rancié, vallée du Vicdessos par exemple).

L'importance et la régularité de la ventilation demeurant l'un des problèmes cruciaux de cette technologie, une innovation très caractéristique du "feu catalan" apparaît à la fin du 17^{ème} siècle : la trompe. Il s'agit en fait d'une invention pragmatique italienne dont l'étude théorique sera réalisée plus tard par Giovanni Venturi (1746 – 1822). Le principe en est le suivant : dans une conduite verticale de 8 à 9 mètres de hauteur et d'environ 0,6 m² de section on fait circuler de l'eau (provenant d'un bief construit au niveau de son orifice supérieur). En partie haute de ce tube (ou trompe) se trouve un étranglement percé de quelques trous communiquant avec l'atmosphère. Une certaine quantité d'air est ainsi aspirée dans le tube et dégringole avec l'eau en écoulement biphasique et à pression croissante jusqu'au bas de la trompe dont l'orifice inférieur est raccordé à une boîte de décantation étanche. L'eau s'échappe vers l'extérieur par un orifice inférieur strictement calibré (pour éviter une chute de pression) et l'air comprimé est prélevé à la partie supérieure pour être dirigé vers la lance. Outre son rôle de séparateur de phases, la boîte inférieure permettait, eu égard à son volume tampon, d'obtenir un vent d'une continuité quasi parfaite.

A noter que compte tenu de son mode de production, l'air comprimé fourni par la trompe était saturé en vapeur d'eau, ce qui provoquait dans le foyer l'apparition d'une petite quantité de gaz à l'eau (CO + H₂) favorable à la réduction des oxydes de fer.

La trompe étant une invention italienne, on en retrouvait des exemplaires similaires sur le même principe – à quelques détails de réalisation technique près – non seulement dans le Piémont mais également dans le Dauphiné.

Quoi qu'il en soit la "trompe pyrénéenne" devint au 18^{ème} siècle le symbole le plus emblématique du feu catalan.

3 - UNE JOURNÉE DE TRAVAIL À LA FORGE CATALANE

Au 18^{ème} siècle la production de loupes de fer au feu catalan s'opérait en discontinu (nous dirions aujourd'hui en batch) ; une opération suivait l'autre, et la forge ne s'arrêtait pas. Comme un "feu" durait six heures, chaque établissement disposait de deux équipes assurant deux postes par jour séparés par six heures de repos, soit douze heures de pénible travail par jour :

⁵³ Pour les instruments animés d'un mouvement alternatif, tels que martinets, soufflets, bocards (masses pour concasser le minéral) le principe consistait à mettre en rotation un cylindre horizontal muni de cames, à l'aide d'une roue hydraulique. L'arbre à cames de nos automobiles est donc une invention médiévale.

- ❖ **premier temps.** Pendant que l'on cinglait la loupe qui venait de sortir du feu, deux ouvriers (l'escola et son aide) nettoyaient le creuset des charbons incandescents (précieusement conservés) et des scories encore présentes.
- ❖ **deuxième temps.** Les braises récupérées étaient replacées dans le creuset pour assurer l'allumage du feu suivant.
- ❖ **troisième temps.** La charge (400 Kg de minerai et 600 Kg de charbon) était répartie avec précaution dans le foyer, le charbon contre le mur équipé de la lance à air (les porges) et le minerai concassé contre le mur opposé (l'ore). La surface de contact entre les deux solides devait être établie avec le plus grand soin à l'aide d'une pelle plate.
- ❖ **quatrième temps.** La partie supérieure du foyer était alors recouverte, d'abord d'une mince couche de minerai puis d'une couche de poussier de charbon humide, appelé brasque, que l'on s'appliquait à bien tasser.
- ❖ **cinquième temps.** Un cri : « Donne le vent, donne ! » En agissant sur une corde, l'aide libérait un clapet pour permettre à l'eau du bief de s'engouffrer dans la trompe.

Et c'était parti... *alea jacta est*. Le succès ne pouvait jamais être garanti et l'échec d'une seule opération représentait une perte financière catastrophique.

Par une ouverture latérale ménagée au-dessus du creuset, l'escola surveillait anxieusement la formation et l'évolution de SA loupe (lou massé) en intervenant si nécessaire avec un ringard. Il aidait son développement en regroupant les petites boules de fer (principes) qui se constituaient. Si un excès d'air tendait à la compromettre (par oxydation) il la protégeait par projection d'un peu de minerai finement divisé. Lorsque les scories (ou laitier) menaçaient d'envahir un peu trop le creuset, il fallait vite déboucher le trou prévu à cet effet (le chio) afin de les laisser s'écouler, puis reboucher avec de l'argile.

En fin d'opération, si tout s'était bien passé, une loupe aveuglante d'environ 150 Kg reposait sur le fond du creuset (la cave). L'en extraire n'était pas une manœuvre de tout repos. Bien souvent elle accrochait et il fallait la détacher en suant sang et eau à l'aide d'un ringard passé dans le trou du chio. Enfin avec des crochets elle était amenée toute chaude sous le martinet afin de la cingler pour la transformer en fer marchand, prêt à être découpé en lopins. Seulement 30% en moyenne du fer initialement contenu dans le minerai se retrouvait sous forme commercialisable.

Mais déjà, la seconde équipe avait nettoyé le creuset et chargeait le fourneau...

De nos jours personne n'accepterait d'être soumis à un labeur aussi épuisant. Heureusement, si l'on peut dire, les périodes de chômage n'étaient pas rares, parfois par manque de charbon de bois mais plus souvent en raison d'absence ou d'insuffisance d'eau, surtout en été.

Tout ce travail comportait aussi sa récompense : le fer ariégeois était de très haute qualité. Légèrement aciéreux, allié avec un peu de manganèse, mais surtout pratiquement exempt de soufre et de phosphore, sa renommée grimpera au zénith lorsque les techniques de cémentation, pour la production de l'acier, commenceront à se propager.

4 – L'EXTINCTION DES FEUX

Une légende, fautive mais tenace, veut que l'arrivée des hauts fourneaux ait fait disparaître les forges à la catalane. Nous verrons que ce n'est pas à eux mais au puddlage de la fonte que l'on doit imputer cette disparition.

Par la force des choses, la mise en œuvre de débits de ventilation toujours plus élevés, afin d'augmenter le rendement par opération, conduisit à la construction de fourneaux toujours plus imposants et, partant, de plus en plus hauts. Corrélativement les températures moyennes et maximales de fonctionnement du système allèrent croissant, jusqu'au jour où...les opérateurs virent à leur étonnement le fond du creuset se remplir non d'une loupe mais d'un métal liquide. Au départ son intérêt échappa aux sidérurgistes qui le nommèrent le "mauvais fer". Pourtant ils s'aperçurent vite que ce nouveau matériau pouvait être fondu et coulé comme le bronze et son emploi se généralisa, sous le nom de fonte. A titre d'exemple, à partir du 15^{ème} siècle, toutes les cuisines s'équipèrent progressivement de la célèbre marmite en fonte.

Les hauts fourneaux (puisque'il faut les appeler ainsi) présentaient un intérêt tout particulier : moyennant un soutirage régulier de la fonte et des scories, associé à une alimentation en charbon et minerai par le haut (le gueulard) leur fonctionnement devenait continu durant deux mois. De ce fait, tandis qu'un feu catalan produisant péniblement 300 Kg de fer par jour, un haut fourneau à la même époque pouvait cracher 2 à 4 tonnes de fonte.



Le gros problème, qui mettra 300 ans pour trouver sa solution (et encore provisoire) concernait le passage de la fonte au fer⁵⁴. En attendant, cette transformation s'opérait dans des bas fourneaux en milieu oxydant, donc en excès d'air, afin de décarburer la fonte. A partir de 100 Kg de gueuse de fonte on obtenait 80 Kg de fer en brûlant 70 Kg de charbon de bois. Économiquement parlant, la méthode directe continuait à tenir la route. Elle trouvera même avec la découverte de la cémentation un soutien inattendu.

La cémentation se développe en Angleterre à partir du 17^{ème} siècle. Cette technique consiste à carburer légèrement le fer pour le transformer en acier. Elle exige un métal de départ très pur (fer suédois, fer des Pyrénées) ; en particulier la présence de soufre, de phosphore ou pire encore des deux, interdit la réalisation d'aciers fins. La France va patauger près de 150 ans avant de parvenir à imiter les Anglais, en dépit des moyens importants mis en œuvre⁵⁵. On ira jusqu'à débancher au prix fort des Anglais et des Italiens dont la plupart se révéleront à l'usage de bons charlatans mais de piètres sidérurgistes. Ce n'est qu'à la suite d'une mission en Angleterre effectuée par Gabriel Jars en 1765 que l'industrie de la cémentation commencera à décoller en France sur des bases à peu près saines.

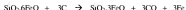
Alors que la découverte de la cémentation avait eu un effet somme toute bénéfique pour les bas fourneaux en général et les

⁵⁴ De façon très générale, selon leur teneur en carbone, on rencontre les produits suivants :

fer doux - pratiquement 0
acier doux - inférieure à 0,5%
acier dur - entre 0,6 et 1,5%
fonte blanche - environ 2%
fonte grise - environ 4%

⁵⁵ L'ouvrage publié par Bézout en 1722 (*L'art de convertir le fer forgé en acier*) n'a fait qu'égarer les industriels. Il y prétendait que l'acier contient des principes sulfurés et sulfés ce qui est faux. Les Anglais utilisaient une poudre de cémentation constituée de poussier de charbon de bois pur.

forges à la catalane en particulier, celle du puddlage due à deux Anglais, Peter Onions et Henry Cort en 1783 – 1784 va leur porter un coup fatal. Cette technique consiste à remuer, dans un four à réverbère, une flaque (*puddle*) de fonte en fusion en milieu oxydant pour la décarburer, la décarburation étant facilitée par l'adjonction de scories riches en oxydes de fer ; par exemple :

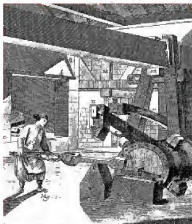


Des flammes bleues s'élevaient à la surface de la fonte bouillonnante, on fut et à mesure que le fer "prenait nature".

La production journalière d'un seul four de puddlage équivalait à celle de 8 à 10 feux catalans ! Balayés par une telle concurrence, ils s'éteignirent l'un après l'autre au cours du 19^{ème} siècle.

Et pourtant... le culte de nos racines a presque ressuscité, sous la forme d'un musée, l'un de ces ateliers mythiques, à Montgaillard, sur l'Ariège (tout près de Foix). Un site très intéressant et que je vous conseille de visiter en assure la promotion :

<http://www.ac-toulouse.fr/ariège-education/stages/forges/accueil.htm>



un martinet

ILS ONT INVENTÉ LA POUDRE



Les armes ont torturé mais aussi façonné le monde. Elles ont accompli le meilleur et le pire, enfanté l'infâme aussi bien que le plus grand, tour à tour rampé dans l'horreur ou rayonné dans la gloire. Honteuse et magnifique, leur histoire est celle des hommes.

Charles de Gaulle

Pour apprécier l'aspect tout à fait original de l'invention de la poudre à canon, il est nécessaire d'effectuer un petit détour du côté de la cinétique chimique. En effet, parmi l'ensemble des données qui caractérisent une réaction, l'une des plus évidentes concerne sa vitesse. Encore et toujours, pour être clair, prenons un exemple. Si l'on abandonne une plaque de beurre à l'air, elle rancit, ce qui correspond à une oxydation ; si l'on allume une flaque d'essence, elle brûle (encore une oxydation). Pas besoin d'un long discours pour souligner la différence entre les deux événements. Or cette différence est due pour l'essentiel à des aspects cinétiques alors que, fondamentalement, il s'agit pour les deux phénomènes de la réaction de l'oxygène de l'air avec une matière organique.

Dans le cas d'une combustion vive (un incendie de forêt par exemple) l'intensité du feu n'est pas limitée en général par les potentialités chimiques proprement dites, mais plutôt par des considérations physiques liées aux transferts de matière : départ des produits incombustibles (gaz carbonique, eau...) de la zone réactionnelle et arrivée de l'oxygène. Lorsque le vent exacerbe ces transferts, le feu peut devenir incontrôlable.

En revanche, et pour la même raison, un tout début d'incendie peut être éteint sous une couverture et une combustion ne saurait durer longtemps dans un espace hermétiquement clos. Et pourtant... Les hommes ont eu une idée diabolique : s'affranchir de l'arrivée de l'air en apportant l'oxygène artificiellement au sein même de la substance combustible. La voie vers les explosifs était ouverte. Avant d'en venir au début de leur histoire, et pour mieux le comprendre, quelques rappels ne sont peut-être pas inutiles :

Selon une définition classique, on désigne sous le nom d'explosifs les composés définis ou les mélanges qui, en un temps extrêmement court, libèrent leur énergie chimique sous forme de chaleur, élevant ainsi à haute pression et à haute température les gaz produits dans la réaction. Pour les applications pratiques, la vitesse à laquelle se déplace le front de flamme revêt un caractère essentiel. D'une façon très générale on distingue :

► la déflagration, qui se déplace à une vitesse s'exprimant en mètres par seconde ; c'est le domaine des explosifs balistiques, par exemple des poudres à canon (poudres vives). C'est aussi le régime de combustion de nos gazinières, dont le débit est pour cela strictement déterminé (pas de bricolages SVP), mais également celui des moteurs à allumage commandé.

► la détonation, qui se propage à plusieurs kilomètres par seconde et concerne les explosifs brisants, lesquels ne commenceront à apparaître, et à se manifester par de terribles accidents, qu'à la fin du 18^{ème} siècle. Pour donner une idée de la violence du phénomène, disons qu'un incendie qui se déplacerait à la vitesse d'une réaction de détonation traverserait la France, de Biarritz à Strasbourg, en moins de cinq minutes.

Un mot encore. Beaucoup de personnes sont persuadées que l'effet d'un explosif est dû uniquement aux gaz libérés lors de sa mise en œuvre ; en fait la chaleur dégagée joue un rôle plus important. Par exemple, l'explosion du mélange tonnant (2 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'oxygène) conduit à un souffle violent en dépit de la diminution du nombre des espèces gazeuses :



I – SALPÊTRE, FUSÉES, PÉTARDS ET FEU GRÉGEOIS

Il n'est point de secrets que le temps ne révèle.

Jean Racine – *Britannicus*

De l'Antiquité jusqu'au-delà du Moyen Âge, le bois représentait le matériau principal des constructions, des ouvrages défensifs et des navires. Ce choix économiquement et techniquement justifié pour l'époque comportait une redoutable contrepartie : les incendies étaient fréquents et dévastateurs. Aussi, depuis toujours, les militaires, sans pour autant faire preuve d'une imagination débordante, ont cherché à accroître leur pouvoir de nuisance (ce qu'ils nomment aujourd'hui pudiquement leur capacité vulnérante) par ce moyen élémentaire mais si combien efficace : fouter le feu chez l'ennemi. A cet effet on peut dire que tous les combustibles ont été employés, les plus recherchés étant les liquides gras qui s'accrochent aux structures et sont impossibles à ramasser : huile, poix, résines, naphte (pétrole s'écoulant naturellement du sol).

Au tout début de notre ère, les Chinois font une découverte capitale. Un produit naturel, le salpêtre (sel de pierre) possède la propriété remarquable d'entretenir et d'activer les combustions. Ce dit salpêtre, en fait un mélange de nitrates contenant principalement du nitrate de potassium (KNO_3) abonde en Chine ; certains sols s'y recouvrent régulièrement d'efflorescences blanches qu'il suffit de balayer pour en assurer la récolte. Dans la foulée, les Chinois préparèrent un produit vivement combustible par mélange intime de charbon, de soufre et de salpêtre. L'ancêtre de la poudre à canon venait de voir le jour ; le premier texte à en faire mention est un traité d'alchimie chinois du 10^{ème} siècle.

Cependant il faut souligner que cette poudre donnait lieu à une combustion relativement lente, un peu comme une poudre à canon humide qui fait "long feu". Avec elle les Chinois confectionnaient des fusées (ou feux volants) en la bourrant dans des tiges de bambou, mais également des pétards en l'entourant de couches de papier bien serrées et ligaturées à chaque extrémité, le bruit caractéristique provenant de l'explosion de l'enveloppe. Dans l'un et l'autre cas l'allumage se faisait à l'aide d'une mèche imprégnée de salpêtre.

Les fusées furent utilisées par les Chinois non seulement pacifiquement au cours des fêtes, mais aussi militairement, comme engins incendiaires, à partir du 11^{ème} siècle semble-t-il.

A noter que l'Inde, presque en même temps que la Chine, connut les mêmes développements, ses habitants attribuant l'invention de la poudre à un Dieu, Visvocrarna.

Dès l'Antiquité, les contacts commerciaux s'établirent entre la Chine et l'Empire Romain par les routes de la soie. Toutefois, ce n'est qu'à la fin du 7^{ème} siècle que le secret de la poudre, ou du moins du salpêtre, passe en Occident.

En 674 le calife Mouraïra met le siège devant Constantinople. C'est alors qu'un Syrien, Callinicus, profite de l'occasion pour offrir ses services à l'empereur byzantin en lui proposant un "feu" miraculeux dont il a le toupet de se prétendre l'inventeur (plus vraisemblablement, il connaissait les vertus du salpêtre à la suite de contacts commerciaux avec les Chinois). Quoi qu'il en soit le secret de Callinicus va devenir entre les mains des Byzantins une arme formidable : le feu grégeois. Il s'agissait d'un mélange de naphte, de goudron, de soufre, de résine et de salpêtre. Ce n'est encore qu'un mélange incendiaire mais grâce au salpêtre il acquiert une vigueur et une résistance à l'extinction encore jamais vues. Constantinople va garder jalousement le secret de ce feu. Un très petit nombre d'ouvriers et de maîtres, étroitement surveillés, est affecté à sa fabrication. Ainsi, l'empereur Constantin Porphyrogénète ordonne à son fils : « Tu dois par-dessus toute chose porter tes soins et ton attention sur le feu liquide qui se lance au moyen des tubes ; et si l'on ose te le demander comme on l'a fait souvent à nous-mêmes, tu dois repousser et rejeter cette prière en répondant que ce feu a été montré et révélé par un Ange au saint et grand premier empereur Constantin. »

Durant près de six siècles, l'empire byzantin va utiliser avec succès son feu grégeois au cours des affrontements maritimes : défense de ses ports, confection de brûlots dirigés vers la flotte ennemie, jets de pots et tubes en verre contenant le mélange incendiaire (à cette époque les rencontres navales avaient lieu pratiquement bord à bord). On peut imaginer dans le dernier emploi les ancêtres, peut-être plus efficaces, de nos cocktails Molotov.

En 1204 l'armée des Croisés met le siège devant Constantinople et enlève la ville, ruinant du même coup le monopole grec relatif à l'utilisation du salpêtre.

Or à cette époque, au début du 13^{ème} siècle et indépendamment de ces événements, les Arabes à leur tour voient arriver chez eux la révélation des propriétés du salpêtre et de la poudre noire, toujours en provenance de Chine avec laquelle ils entretiennent des relations depuis le 8^{ème} siècle.

cle⁵⁶. Immédiatement ils s'empresment de les mettre en œuvre pour soutenir leurs conflits. Mais alors que les Byzantins réservaient le feu grégeois presque exclusivement aux affrontements navals, les Arabes sauront l'utiliser dans les batailles terrestres, notamment lors des Croisades, sous toutes ses formes possibles et imaginables, souvent de façon plus spectaculaire que franchement "vulnérante". Joinville rapporte ainsi le bombardement de l'armée de Saint-Louis : « Un soir advint que les Turcs amenèrent un engin qu'ils appelaient la pierrière, un terrible engin à malfaire, et par lequel ils nous jetaient le feu grégeois. Cette première fois, ils atteignirent nos tours en bois ; mais incontinent le feu fut éteint par un homme qui avait cette mission. La manière du feu grégeois était telle qu'il venait devant nous aussi gros qu'un tonneau, avec une queue d'une grande longueur. Il faisait tel bruit qu'il semblait que ce fut foudre qui tombait du ciel et comme un grand dragon volant dans l'air avec une traînée lumineuse. »

Deux événements d'une importance décisive marquent, vers le milieu du 13^{ème} siècle, l'aventure de la poudre noire :

A - Un certain Marcus Graecus (on ne sait à peu près rien de lui) fait paraître vers 1230 un livre en latin : *Liber ignium ad comburendos hostes* (Livre des feux pour brûler les ennemis) dans lequel il publie pour la première fois en occident la composition pondérale de la poudre noire, soit 1 partie de soufre, 2 parties de carbone et 6 parties de salpêtre ; à noter que celle-ci est assez voisine de celle qui sera en définitive retenue (1 - 1 - 6). Il indique également un procédé rudimentaire pour purifier le salpêtre naturel par lessivage, filtration puis cristallisation et préconise de préparer le charbon de bois à partir de tilleul ou de saule. Pour finir - détail important pour la sécurité des opérateurs - il recommande de n'effectuer toutes ces manipulations qu'à l'extérieur des locaux d'habitation.

A partir de cette date clé, on peut dire que les informations essentielles concernant la poudre noire sont dans le domaine public. A cet égard Roger Bacon et Albert le Grand apparaissent davantage comme les continuateurs de Marcus Graecus que comme de véritables précurseurs.

B - Les Arabes, certainement les meilleurs alchimistes de l'époque, s'intéressent de très près à une fabrication soignée et l'on pourrait dire scientifique de la poudre noire. Ils vont ainsi la porter à un degré de perfection qu'elle conservera sensiblement inchangé pendant plus de 500 ans. Leur démarche, pragmatique mais très habile, inspirée par les préceptes de l'alchimie d'Alexandrie, consiste à n'employer que des composés rigoureusement purifiés sinon purs :

- le salpêtre ; c'est un produit naturel renfermant du nitrate de potassium mais également d'autres nitrates : de calcium, de magnésium, de sodium. Ce dernier, très hygroscopique conduit à altérer rapidement les propriétés de la poudre. Les Arabes vont non seulement purifier physiquement ce mélange mais aussi chimiquement en le traitant avec une lessive de cendres de bois, riche en carbonate de potassium, pour transformer le nitrate de sodium en nitrate de potassium ($2\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) en jouant sur les solubilités respectives des deux composés. Au bout du compte ils obtenaient du KNO_3 à peu près pur.
- le soufre ; comme de nos jours il se rencontrait facilement à l'état natif dans les régions volcaniques. Sa purification nécessitait une distillation soignée.

⁵⁶ De façon caractéristique, les Arabes appelaient le salpêtre : sel de Chine, grêle de Chine ou neige de Chine.

- le charbon : on l'obtenait par combustion ménagée du bois puis broyage. Toutefois la reproductibilité du processus de carbonisation laissera toujours à désirer³⁷.

C'est principalement la préparation et la purification du nitrate de potassium à partir du salpêtre brut qui représente l'avancée la plus spectaculaire. Il s'agit d'un travail admirable pour l'époque qui prouve, s'il en était encore besoin, la précellence des Arabes du 13^{ème} siècle en matière de chimie. Grâce à lui la voie est désormais ouverte à la réalisation de poudres non plus lentes mais vives, c'est-à-dire de véritables explosifs déflagrants pouvant propulser des projectiles à grande vitesse dans un tube³⁸, ce que l'on appelle pour cette raison des explosifs balistiques.

2 - LES PREMIERS COUPS DE CANON

Tous les grands seigneurs, tous les chefs de bandières, s'étaient réunis pour voir fonctionner les bombardes. Le connétable Gaucher haussait les épaules et déclarait, l'air bougon, qu'il ne croyait pas aux vertus destructrices de ces machines. Pourquoi toujours faire confiance à des « novelletés », alors qu'on pouvait se servir de bons mangonneaux, trébuchets et perrières qui, depuis des siècles, avaient produit leurs preuves ?... Les guerres se gagnaient par la vaillance des âmes et la force des bras, et non point par recours à des poudres d'alchimistes qui sentaient un peu trop le soufre de Satan !

Maurice Druon – *Les Rois Maudits*

Dès l'antiquité, l'artillerie³⁹ mécanique de siège avait atteint un niveau d'efficacité tout à fait acceptable. Une machine de jet, bien que lourde, compliquée et difficilement manœuvrable, "balançait" une charge de près de 100 Kg à plus de 200 mètres. Les progrès furent constants. Au Moyen Âge, au début du 13^{ème} siècle, ce sont 300 Kg qui voyageaient à la même distance. Lorsque le projectile s'abattait, en tir plongeant, mieux valait ne pas se trouver trop près de l'impact : une maison était aplatie comme une crêpe. Dès cette époque, aucune forteresse ne pouvait plus résister aux machines de jet pourvu qu'elles soient servies par un bon ingénieur. Chacun en prit conscience lorsqu'en mars 1244 Montségur, citadelle réputée inexpugnable tomba, écrasée par une pierrière construite et mise en œuvre de main de maître par l'évêque d'Albi, chrétien discutable mais ingénieur hors pair.

L'artillerie de campagne posait un tout autre défi. Impossible d'y faire figurer les monstrueuses machines de siège. Les Romains avaient bien recherché une solution en mettant au point leur *scorpion* mais ce dernier, de côte mal taillée en compromis, n'était en définitive ni assez puissant ni suffisamment manœuvrable. Tout ou presque restait à faire. Lorsque les Arabes purent

³⁷ L'expression "tel charbon, telle poudre" restera longtemps une vérité.

³⁸ Au 19^{ème} siècle le capitaine Plobert, professeur à l'école de guerre de Metz, s'exprimait ainsi : « La poudre la plus convenable, pour une arme déterminée, est celle qui, brûlant d'une manière complète dans le temps que met le projectile à parcourir l'âme de la pièce, lui imprime non instantanément mais graduellement, toute la force de projection dont elle est susceptible. »

³⁹ Joinville est le premier à utiliser le mot "artillerie", peut-être parce que la construction des machines de guerre était considérée comme un art.

réaliser une poudre vive, ils tinrent en fait la clé du problème. Toutefois la pesanteur des habitudes fit que les armes à feu, considérées comme des machines de siège, ignorèrent au début le champ de bataille.

Quand et par qui fut tiré le premier coup de canon ? Sûrement par un Arabe à la fin du 13^{ème} siècle. Vraisemblablement par Abou-Yousouf, sultan du Maroc, en 1275. L'arme, simple tube en bois (*madfou*) lançait une grosse flèche.

Dans l'occident chrétien, le canon commence à se faire entendre en 1324 lors des sièges de Metz et de La Réole⁶⁰. Il est utilisé par les assiégés dans le premier cas et les assiégeants dans le second, chaque fois avec succès. A partir de cette date il s'associe progressivement et étroitement à l'histoire des conflits armés au point d'en devenir le symbole.

En 1342 les Arabes l'utilisent pour défendre leur position d'Algésiras assiégée par les troupes d'Alphonse XI lors de la Reconquista, en tirant des boulets de fer gros environ comme des pommes. Heureusement pour les Castillans, la plupart des projectiles passent par-dessus leurs têtes sans les frapper. On commence à découvrir que le canon n'est pas fait pour tirer loin mais pour tirer de loin.

L'année 1346 (soit 22 ans après La Réole) constitue une date emblématique qui préfigure l'évolution des futurs conflits terrestres : à Crécy, les Anglais expérimentent la première intervention de l'artillerie à poudre sur le champ de bataille, en rase campagne. Les Français trouveront là une excuse facile pour tenter de justifier l'une des plus incroyables torchées de leur Histoire. Pourtant, si les Anglais s'imposèrent à Crécy ce n'est pas à la faveur de leurs trois ou quatre coulouvaines d'une efficacité inépuisable, ni même peut-être de leur archerie équipée du remarquable *long bow*, mais plutôt grâce à leur incomparable capacité à bien se battre⁶¹.

La poudre noire déflagrante commence également à s'illustrer par une série d'explosions accidentelles qui reviendront avec une triste régularité, et jusqu'à nos jours avec les dépôts pour feux d'artifice en particulier. Le premier sinistre mémorable concerne la ville de Lubeck en 1360 et pulvérise tout un quartier. Grenelle en 1794 fera plus d'un millier de morts. Dès le 14^{ème} siècle, tout convoi de poudre doit être précédé d'un drapeau noir afin d'inviter les populations à s'éloigner.

3 – DE LA POUDRE NOIRE AUX EXPLOSIFS NITRÉS

Nous guidons les affaires en leur commencement et les tenons en notre merci ; mais par après quand elles sont ébranlées, ce sont elles qui nous guident et emportent, et avons à les suivre.

Michel de Montaigne

Si la composition globale de la poudre noire va peu évoluer au cours des siècles, en revanche les techniques de sa préparation marquent une évolution constante.

Par mesure de précaution on broyait séparément le mélange de soufre et de charbon, jusqu'à obtention d'une poudre homogène. Le salpêtre n'apparaissait qu'en fin d'opération, son mixage s'effectuant en présence d'eau pour des raisons évidentes de sécurité (1,5 litres d'eau pour 10

⁶⁰ Maurice Druon dans son ouvrage *Les Rois Maudits* relate ce siège avec un réalisme saisissant.

⁶¹ Céline, pour une autre bataille, dans son style cru et direct, l'a parfaitement exprimé : « Sans armes, sans avions, sans mitraille, à coups de pieds au cul, coups de poings dans la gueule, ça se serait déroulé la même chose, la même tatonille, la même déroute, même catastrophe. »

Kg de poudre) et encore fallait-il veiller à compenser régulièrement les pertes par évaporation. Ces opérations de broyage et de mélange étaient réalisées à l'aide de pilons, très proches des bocards utilisés par les métallurgistes, et comme eux mis en mouvement par des roues hydrauliques équipées de cames. De là le terme de "moulins à poudre" employé pour désigner ces fabriques.

En France, durant la période révolutionnaire et le Premier Empire, les besoins en poudre furent tels que l'on dut recourir à des moyens plus expéditifs mais aussi plus dangereux. En particulier on broyait les ingrédients à la force des bras, dans des tonneaux tournants remplis en partie de billes de bronze appelées gobilles.

Jusqu'au 17^{ème} siècle, en dépit de tous les soins apportés à sa fabrication, la poudre n'était jamais totalement homogène, ce qui nuisait beaucoup à la reproductibilité de sa vitesse de combustion et donc à celle de ses effets balistiques. Pour remédier à cet inconvénient on commença, à partir de 1700 environ, à utiliser la poudre sous forme de grains. Sous cette forme le front de flamme se propage non plus dans la masse de l'explosif lui-même mais dans ses interstices, ce qui permet d'obtenir en définitive un résultat pratiquement constant d'un tir à l'autre, pour une même masse de poudre.

La qualité du produit obtenu justifiait pleinement la complication et les risques ajoutés au procédé de fabrication. Il fallait en effet partir d'une galette de poudre, la briser dans un tamis spécial appelé le *guillaume*, puis sélectionner au crible les grains en fonction de leurs diamètres et enfin les polir. Pour une poudre à canon il convenait de réaliser des grains polis d'environ deux millimètres de diamètre.

Au début du 19^{ème} siècle, le chimiste Joseph Proust, sans doute pour cultiver l'art du paradoxe mais aussi pour inciter à la recherche, faisait observer que l'on n'avait pas encore inventé la poudre, l'idéale, la vraie. En effet la poudre noire, alors demi-millénaire, présente des inconvénients majeurs :

- Elle est sujette à des inflammations intempestives, sources d'accidents.
- Elle absorbe progressivement l'humidité de l'air, ce qui diminue, et à la limite détruit, ses propriétés balistiques.
- Sa combustion produit des composés solides qui encrassent les tubes⁶².
- Elle dégage une fumée épaisse qui facilite le repérage des positions par l'ennemi.
- Ses grains se réduisent petit à petit en poussier, notamment lors des transports, ce qui diminue sa valeur balistique et augmente le risque d'explosion accidentelle.

Or, détail curieux, au moment où Joseph Proust formulait ses critiques, la chimie avait commencé à accéder à ses vœux plus de dix ans auparavant, en 1788 exactement, avec la synthèse de l'acide picrique⁶³, plus précisément le trinitrophénol, HO-C₆H₂(NO₂)₃ sur lequel nous reviendrons.

La même année (1788) Berthollet découvre le chlorate de potassium en faisant lentement barboter du chlore gazeux dans une solution concentrée et chaude de potasse :



Ebloui par les propriétés comburantes exceptionnelles de son chlorate, il a l'idée de le substituer au salpêtre dans la fabrication de la poudre noire. Malheureusement, il obtient alors une poudre

⁶² Lors d'une bataille un peu longue, les soldats devaient pisser dans leurs fusils pour les nettoyer.

⁶³ Le trinitrophénol possède un goût particulièrement amer ; son nom d'acide picrique lui vient du grec *picros* signifiant amer. De la même manière, un vin amer et donc de mauvaise qualité, est appelé familièrement *picrate*.

non plus déflagrante mais brisante (pour la première fois dans l'histoire de la chimie). Un premier essai de fabrication en vraie grandeur à la poudrerie d'Essonne rase l'atelier, tuant le directeur et sa fille ainsi que quatre ouvriers. Berthollet sauve sa peau par miracle. Quatre ans plus tard, nouvel essai : trois morts. Pour le coup, on s'en tient là.

En fait, l'invention de Berthollet trouvera une application plus pacifique, pour les foyers domestiques, avec l'arrivée des premières allumettes chimiques, dites Lafumade, du nom de leur fabricant. Il "suffisait" pour obtenir du feu de tremper une bâchette enduite à l'une de ses extrémités d'un mélange de chlorate de potassium et de soufre, dans une fiole contenant de l'acide sulfurique concentré. Elles ne seront détrônées qu'en 1830 par les premières allumettes allemandes au phosphore, prenant feu par simple frottement (même contre une semelle) et que l'on peut encore admirer dans tous les bons westerns.

Le trinitrophénol, comme on l'a vu, est obtenu lui aussi en 1788 par réaction de l'acide nitrique avec le phénol, aboutissant au remplacement, dans la molécule de phénol, de trois hydrogènes (1,4,6) par trois radicaux NO_2 . Au début personne ne se doute des potentialités explosives de l'acide picrique⁶⁴. Si son goût amer apparaît sans intérêt industriel, en revanche sa belle couleur jaune le désigne pendant plusieurs décennies comme substance tinctoriale de choix.

Ce n'est qu'au début du 19^{ème} siècle que l'on s'aperçoit que l'on pouvait faire "péter" l'acide picrique en le chauffant, surtout en présence de chlorate de potassium. Cette observation donna lieu à une kyrielle de poudres expérimentales (Fontaine, Abel, Designole, Brugère...) toutes plus détonantes les unes que les autres. Un terrible accident, place de la Sorbonne, en 1809, stoppa net les recherches sur ce mélange très particulier.

En 1800, nouvelle découverte : Howard, en faisant réagir le nitrate de mercure sur l'alcool éthylique, obtient le fulminate de mercure ; d'une manière similaire il préparera le fulminate d'argent. Le composé ainsi obtenu possède la propriété remarquable de détoner sous l'effet d'un choc. Il sera pour cette raison très utilisé par la suite pour amorcer le départ d'autres explosifs (réalisation d'amorces).

Le fulminate d'argent eut aussi dans le domaine public, et plus particulièrement dans celui des farces et attrapes, un emploi dont certains se seraient bien passés : la réalisation des bonbons chinois ou bonbons à la cosaque. Il s'agissait de faux bonbons, enrobés dans un papier imprégné de fulminate d'argent. Lorsque la victime voulait les déplier en tirant brusquement sur les deux bouts, l'explosion était certaine. Pendant plusieurs années ils mirent à vif les nerfs des directeurs de salles de spectacle et même de concert.

Finalement en 1846 entre en scène le candidat le plus sérieux à la succession de la poudre noire, le fulmicoton, obtenu par un chimiste de Bâle, Friedrich Schönbein, qui fait grand mystère de son mode de préparation. Jamais semble-t-il le secret n'aura été aussi vite éventé : huit jours. En effet, dix ans auparavant, le chimiste français Jules Pelouze avait obtenu du fulmicoton, qu'il appelait xylodine, sans se douter un seul instant de ses propriétés explosives. Comme dans le cas de l'acide picrique, il suffisait de faire réagir l'acide nitrique avec du coton, en présence d'un peu d'acide sulfurique pour faciliter la réaction, le produit obtenu étant en toute rigueur de la nitrocellulose.

Dans la poudre noire les combustibles d'une part (carbone, soufre), l'oxydant d'autre part (nitrate de potassium) sont chimiquement séparés, ce qui nuit à l'homogénéité du système réac-

⁶⁴ L'acide picrique est pourtant à la base d'un explosif moderne extrêmement puissant : la mellinite.

tionnel et à sa durée de conservation. Par ailleurs le potassium, dont la seule utilité est de "porter" les groupes NO_2 , génère fatalement, lors de la combustion, des produits solides désastreux pour la propreté de l'arme. A cet égard la réalisation de composés nitrés (acide picrique, fulmicoton) représente un progrès décisif : les groupes NO_2 (oxydants) ne sont pas apportés de l'extérieur, mais incorporés au sein même de la molécule. Les avantages apparaissent vite déterminants :

- Parfaite homogénéité de la poudre, par nature.
- Très faible sensibilité à l'humidité de l'air (absence de sel hygroscopique).
- Stabilité au cours du temps.
- Pas de cendre, pas de crasse, peu de fumée.

Ces belles promesses doivent néanmoins être tempérées. En matière d'explosifs nitrés il convient de considérer deux aspects :

- La synthèse de la molécule nitrée de base.
- La mise au point d'un explosif utilisable à partir de cette molécule.

On peut presque affirmer que le second travail prime sur le premier. Ainsi, la célébrité et la fortune d'Alfred Nobel se fondèrent non sur la découverte de la nitroglycérine, déjà réalisée avant lui (Ascanio Sobrero en 1846) mais sur la préparation, à partir de cette molécule nitrée, d'un explosif utilisable : la dynamite. Pour ces raisons de mise en œuvre délicate, les premiers essais balistiques réalisés avec le fulmicoton furent à la fois encourageants et décevants. Les déceptions provenaient du caractère brisant de cet explosif qui provoquant souvent l'éclatement de l'âme de la pièce. A la suite d'une explosion dramatique à l'usine du Bouchet, le 17 juillet 1848, la France préféra renoncer à la fabrication industrielle de cette poudre (appelée alors pyroxylyle). D'autres pays se montrèrent plus persévérants.

Finalement ce n'est qu'en 1884 que l'on réussit (notamment Paul Vieille, auteur de la célèbre poudre B) à gélifier la nitrocellulose à l'aide d'un mélange d'éther et d'alcool et à lui conférer ainsi un régime de déflagration déterminé et parfaitement compatible avec son usage dans les armes à feu.

Si Joseph Proust avait vécu il aurait dit : *Ils ont inventé la poudre.*



LA LONGUE AGONIE DE LA FORCE VITALE



Je ne sais quel jargon scientifique, encore plus méprisable que l'ignorance, avait usurpé le nom du savoir et opposait à son retour un obstacle presque invincible.

Jean-Jacques Rousseau

A l'aube de la chimie était l'analyse. Les hommes sont apparus dans un monde matériel envahi de composés chimiques. Très naturellement, les premiers chimistes se sont comportés comme le gosse qui éventre une montre pour voir "qu'est-ce qu'il y a dedans". La question des éléments représente le plus vieux débat de la chimie et ne s'est éteinte qu'à la fin du 19^{ème} siècle après 2400 ans d'existence turbulente.

Cette approche analytique connut (et connaît encore) d'incontestables succès, essentiellement par la mise en œuvre de techniques séparatives : évaporation, distillation, cristallisation, filtra-

tion, macération, pressage, extraction (notamment lixiviation). Exemple : par évaporation de l'eau de mer on obtenait du sel (chlorure de sodium) ; en dissolvant ce sel dans de l'eau douce, on régénérât l'eau de mer, preuve de sa composition. Par distillation on parvenait à séparer l'alcool du vin, les parfums des plantes aromatiques, le soufre pur des terres soufrées ; par lixiviation des cendres de bois on préparait un alcali, le carbonate de potassium (K_2CO_3) qui servira jusqu'au milieu du 20^{ème} siècle pour faire la lessive.

Il fut même assez rapidement possible d'extraire des éléments de certains composés : tout particulièrement les métaux de leurs oxydes ou le carbone de la cellulose du bois.

Non seulement la démarche analytique conduisit à de remarquables applications, mais aussi au développement des doctrines concernant les éléments qui, finalement, aboutira à la théorie atomique. Lavoisier écrivait en 1789 : « La chimie marche vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore. »

En définitive, et mis à part quelques cas isolés, la synthèse minérale ne se développa de façon significative qu'à la fin du 18^{ème} siècle : chlorate de potassium (Berthollet 1788), carbonate de sodium (Leblanc 1789).

1 – FORCE VITALE : APPARITION ET PREMIERS DOUTES

Il fallait une explication, on l'a trouvée ; on en trouve toujours ; les hypothèses, c'est le fonds qui manque le moins.

Henri Poincaré

La connaissance de la composition de la matière minérale suscita dès l'origine une curiosité compréhensible. L'intérêt ne fut pas moins vif pour ce qui concerne la matière organique, c'est-à-dire celle dont sont constitués les végétaux et les animaux. La méthode appliquée fut celle de la distillation. Or jusqu'au début du 19^{ème} siècle, on enveloppait sous le nom de distillation toutes les séparations de la matière sous l'effet de la chaleur. Pour une matière organique, cette distillation dite "sèche", relevait à quelques exceptions près, d'une décomposition thermique. On obtenait ainsi et successivement de l'eau, une huile, du phlegme (gelée), alors qu'une "terre" (charbon) demeurait au fond de la cornue, même après plusieurs heures de chauffe ; de plus, avec une matière d'origine animale, on obtenait de l'alcali volatil (NH_3).

Bien entendu, en règle générale, le mélange des différents produits séparés était bien incapable de régénérer le matériau initial et cette impossibilité fut soulignée par plusieurs chimistes, notamment par Boerhaave (1668 – 1738) : « En comprimant et en réunissant de nouveau ces éléments chimiques, il en résulte fort rarement un composé tel que le premier. On en a une preuve dans l'analyse du sang, du vin et d'autres choses semblables. »

Cette constatation, peu glorieuse pour les chimistes, contribua à répandre l'idée qu'un fossé infranchissable sépare le monde minéral et le monde vivant et que ces deux règnes n'obéissent pas aux mêmes lois, que le second ne peut se construire et se développer que grâce à un principe tout à fait singulier, placé hors de portée du chimiste, la "force vitale".

Buffon (1707 – 1788) s'aventura encore plus loin sur cette voie scabreuse en prétendant que, par essence, la matière organique n'a rien à voir avec la matière minérale et donc que les éléments de l'une ne peuvent en aucune façon être ceux de l'autre. Pour lui, comme il l'écrivit dans son Histoire des animaux, "il existe une matière organique animée, universellement répandue dans toutes les substances animales ou végétales, qui sert également à leur nutrition, à leur développement et à leur reproduction".

Cette proposition extrémiste dégringola avec fracas lorsque, vers 1780, il fut désormais possible de réaliser l'analyse élémentaire (qualitative, au mieux semi quantitative) des matières d'origine organique. En premier lieu il devint vite évident que celles-ci ne comportaient que des éléments du règne minéral, ce qui somme toute n'étonna pas grand monde. En revanche, il apparut sidérant que ces éléments ne soient, pour l'essentiel, qu'au nombre de quatre (sur les quelque 54 éléments alors connus) : carbone, hydrogène, oxygène et azote, c'est-à-dire les éléments de l'eau et de l'air, plus le carbone.

Paradoxalement, la thèse de la force vitale en sortit renforcée. Qu'un être aussi complexe que l'homme puisse s'élaborer à l'aide de carbone, hydrogène, oxygène, azote et très accessoirement d'autres éléments tels que soufre, phosphore, calcium... relevait d'un prodige totalement inexplicable.

Pour les chimistes du début du 19^{ème} siècle il devint évident que la matière organique ne pouvait être construite que par la force vitale, principe à jamais absent de leurs laboratoires. D'une manière très caractéristique, la chimie organique fut enseignée en tant que chimie *asynthétique*. Berzélius, le "pape" de la chimie de cette époque s'exprime on ne peut plus clairement à cet égard en 1830 : « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique... Si l'on parvenait à trouver la cause de cette différence, on aurait la clé de la théorie de la chimie organique ; mais cette théorie est tellement cachée que nous n'avons aucun espoir de la découvrir, du moins quant à présent. » Notons cependant que la prudence toute scientifique de Berzélius transparaît dans des expressions telles que "paraissent obéir" ou "du moins quant à présent". Gerhardt, lui, peut-être emporté par le succès de sa nouvelle classification basée sur les homologues, se fait beaucoup plus abrupt : « Je démontre que le chimiste fait tout l'opposé de la matière vivante, qu'il brûle, détruit, opère par analyse ; que la force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. »

Malgré la belle unanimité que le dogme de la force vitale paraissait rassembler autour de lui, Chevreul dès 1824 commence à faire part de ses doutes : « La distinction des composés qui constituent les êtres organisés en organiques et inorganiques, ne peut être considérée comme absolue, par la raison qu'il serait contraire à l'esprit de la chimie de fonder une classification sur l'impossibilité où l'on a été jusqu'à ce moment de former de toutes pièces un composé organique absolument identique à un composé qui fait partie d'un être organisé, et dans ce que nous savons aujourd'hui, il y a plus de raisons d'espérer qu'on parviendra à opérer cette formation qu'il n'y en a de croire le contraire. » Et d'ailleurs Dumas, en 1834, enfonce le clou en soulignant que si la chimie échoue quand elle veut reproduire des corps organiques, c'est moins en raison de l'inefficacité de ses méthodes que de l'insuffisance de son expérience.

En 1828, la force vitale reçoit un premier coup, non plus philosophique mais expérimental. Friedrich Wöhler (1800 – 1882) venait de maîtriser la préparation de l'acide cyanique. En le traitant par l'ammoniac il obtient le cyanate d'ammonium qui, par isomérisation conduit à l'urée :



Or l'urée, composé bien connu et extrait de l'urine, appartient aux yeux de tous les chimistes au monde organique. On comprend dès lors l'étonnement légitime de Wöhler qui écrit à Berzélius : « ... j'obtiens le résultat inattendu que, par la combinaison de l'acide cyanique avec l'ammoniaque, il se produit de l'urée : fait d'autant plus remarquable qu'il offre un exemple de

la formation artificielle d'une matière organique, et même d'une matière animale, au moyen de principes inorganiques. »

Toutefois Berzélius, sans méconnaître l'intérêt de la réaction découverte par Wöhler, reste très réservé quant à ses vertus vitalicides. Pour lui l'urée se situe "sur la limite extrême entre la composition organique et la composition inorganique". De plus, faisait-on observer, l'ammoniac ne peut être obtenu que par distillation sèche des matières animales ; son titre à participer du règne minéral demeure donc extrêmement litigieux.

Lorsqu'à la suite de ses grandes synthèses organiques Berthelot prétend qu'avant lui "les exemples de synthèse étaient si rares, tellement isolés et si peu féconds que la plupart des esprits étaient portés à regarder comme chimérique toute espérance de refaire d'une manière générale des substances organiques, au moyen des corps simples qui les constituent", il pousse peut-être un peu le bouchon, mais il n'a pas non plus tout à fait tort.

2 – LES VRAIES VICTOIRES DE BERTHELOT

On peut donc affirmer que la chimie organique est désormais assise sur les mêmes bases expérimentales que la chimie minérale. Dans ces deux sciences, la synthèse aussi bien que l'analyse résultent du jeu des mêmes forces appliquées aux mêmes éléments.

Marcelin Berthelot

En dépit de la chape de plomb que jetai sur elle le mythe de la force vitale, la chimie dite organique n'était pas restée les bras croisés. Renonçant à la méthode destructrice de la "distillation sèche", elle recourut à des procédés plus doux tels que l'extraction par solvant, l'évaporation, la cristallisation ou l'hydrolyse, afin d'obtenir non pas des éléments mais plutôt des composés définis que l'on appelait alors les principes immédiats, dont la liste s'allongea rapidement : hydrocarbures, alcools, éthers, acides gras, esters, glycérine, urée...

Toutefois la synthèse directe de ces principes immédiats demeurait hors d'atteinte, hormis quelques cas exceptionnels, dont celui de l'urée, signalé plus haut.

Ce qui anime Berthelot et le distingue de ses prédécesseurs relève d'une conviction farouche. C'est peu dire qu'il ne croit pas à la théorie de la force vitale, elle lui donne des boutons⁶⁵. Pour la détruire il établit dès 1853, comme un stratège, son plan de bataille dont l'objectif est clairement avoué : "Bannir la vie de toutes les explications relatives à la chimie organique". Lorsqu'il se sent prêt, il convoque la force vitale dans le champ clos de son laboratoire et, sans autres armes que ses appareils de chimie, lui règle son compte. On peut chipoter sur les mérites, réels ou supposés, de Berthelot ; il n'en reste pas moins que sa démarche a de la gueule.

En 1854 il était déjà établi que les fonctions organiques s'ordonnent en séries homologues telles que les hydrocarbures, les alcools, les acides. Réussir une réaction avec un membre de la série, c'est être pratiquement sûr de la reproduire avec un autre. Mieux, il est parfois possible de passer d'une série à une autre série. Par exemple, par voie d'oxydation :

alcool → aldéhyde → acide

⁶⁵

La théorie atonique aussi, hélas.

Aussi, très habilement, Berthelot se fixe sur l'alcool éthylique ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) un "principe immédiat" de facture incontestablement organique, extrait du vin. Déjà l'on savait décomposer cet alcool en gaz oléfiant (éthylène⁶⁶, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$) et en eau. Donc, si l'on pouvait "réhydrater" le gaz oléfiant on devrait, en toute probabilité, obtenir de l'alcool éthylique (ou éthanol). Oui mais voilà, de façon directe, cela ne marche pas. Alors Berthelot emprunte une voie détournée. Dans un appareil à secousses, il fait réagir le gaz oléfiant sur l'acide sulfurique pour obtenir l'acide sulfovinique (notre sulfate acide d'éthyle, en fait un ester) :



qu'il hydrolyse ensuite pour obtenir l'éthanol



Précisons que la notation ci-dessus n'est pas celle de Berthelot, puisque jusqu'aux portes de la mort il a honni la théorie atomique. Cependant, le résultat expérimental demeure le même : il a réalisé la synthèse d'un alcool, l'éthanol, et par voie de conséquence des alcools en partant des homologues supérieurs de l'éthylène. Et pourtant sa démonstration présente un caractère boiteux dont lui-même est parfaitement conscient : il utilise au départ du gaz oléfiant de nature incontestablement organique ; c'est le cercle vicieux de l'œuf et de la poule.

Mais Berthelot a prévu l'objection. Depuis longtemps il médite la préparation des hydrocarbures à partir de leurs éléments, carbone et hydrogène. Toutefois l'exercice apparaît plus difficile que prévu et les moyens à mettre en œuvre semblent le dépasser. En 1860 il a l'idée de faire passer un courant d'hydrogène entre les électrodes, en charbon rigoureusement pur, d'une lampe à arc électrique (en ce temps-là une telle lampe était alimentée par une série de piles) qu'il baptise "œuf électrique". Le produit obtenu est un hydrogène carboné, nous dirions aujourd'hui un hydrocarbure, que Berthelot n'a aucune peine à identifier : l'acétylène⁶⁷ (C_2H_2). De plus, par hydrogénation ménagée de l'acétylène, on sait préparer le gaz oléfiant (éthylène). La boucle est bouclée ; en utilisant exclusivement des produits réputés minéraux (carbone, hydrogène, eau, acide sulfurique) Berthelot peut se flatter de fabriquer de l'alcool, composé strictement organique.

Incontestablement un verrou vient de sauter. La synthèse organique, longtemps intimidée par la force vitale, s'engouffre dans la brèche. Des alcools on passe aux aldéhydes et aux acides, puis aux éthers, puis aux esters, puis... de nos jours encore le flot déferle.

Dans son ouvrage *La chimie organique fondée sur la synthèse*, monument élevé à sa propre gloire et dont la seule introduction ne compte pas moins de 160 pages, Berthelot s'auto-proclame vainqueur incontesté et définitif de la force vitale. Mais les mythes ont la peau dure.

⁶⁶

L'éthylène avait été découvert en 1795 par quatre Hollandais : Deiman, Van Troostwijk, Bondt et Lamerenburgh. Sa chloration conduit à un composé huileux (dichloro 1-2 éthane) appelé au 19^{ème} siècle huile des Hollandais.

⁶⁷ Les lois de la thermodynamique font qu'à la température de l'arc électrique l'acétylène est plus stable que l'éthane, l'éthylène et même le méthane.

3 – LES FERMENTS RESSUSCITENT LA FORCE VITALE

Les erreurs de ceux qui, dans les sciences, ont accompli une vaillante carrière, n'ont que l'intérêt philosophique qui s'attache à la connaissance de notre humaine faiblesse.

Louis Pasteur

Dès ses origines, la chimie fut traversée de multiples "courants", plus philosophiques d'ailleurs qu'authentiquement scientifiques. Pour ce qui nous concerne ici, il convient de retenir le courant vitaliste et le courant matérialiste qui vont alimenter le débat sur les fermentations, et plus particulièrement sur la fermentation alcoolique, tout au long du 19^{ème} siècle.

- Pour les vitalistes (dont Pasteur) les fermentations sont inséparables de la vie. Ce sont les germes vivants qui, par leur activité biologique transforment, par exemple, le sucre en alcool et gaz carbonique. A noter que certains appellent ces germes "ferments" et les diastases "ferments solubles" ce qui ne contribue pas à clarifier le débat.
- Pour les matérialistes (dont Berthelot) les germes ne font que produire une molécule organique qui par effet de contact (nous dirions par catalyse) provoque la transformation appelée fermentation. Si l'on pouvait isoler cette molécule ou diastase (que nous appelons maintenant enzyme) on pourrait observer cette transformation en dehors de tout phénomène vivant.

Comme on le voit les positions sont irréductibles et le clash apparaît inévitable. Il va avoir lieu à l'occasion du décès du fondateur de la médecine expérimentale, le biologiste Claude Bernard (1813 – 1878).

Toute la carrière de Louis Pasteur (1822 – 1895) l'incite à rejoindre le camp des vitalistes. N'oublions pas que c'est un chimiste de formation et qu'il a commencé ses travaux par l'étude de l'activité optique de certaines espèces organiques, étude qui l'a convaincu que seule la vie pouvait créer spécifiquement des molécules dextrogyres ou lévogyres, c'est à dire capables de dévier le plan de la lumière polarisée à droite ou à gauche. Assez curieusement, il commence ses études sur les fermentations en 1854, la même année où Berthelot ferraillait sérieusement avec la force vitale en réalisant la synthèse de l'alcool éthylique. L'annonce, à son de trompe, par Pasteur que les fermentations procèdent d'une "action vitale" (quelle différence avec une force vitale ?) ne peut que faire bondir le futur auteur de La chimie organique fondée sur la synthèse.

Est-ce cette rivalité conceptuelle qui poussera Pasteur à s'opposer avec la dernière énergie à la demande de Berthelot qui sollicite une chaire de chimie organique au Collège de France en 1862 ? Quoi qu'il en soit, entre autres protestations bruyantes, il écrit à l'influent Dumas : « N'est-ce pas une chose inutile que la création à deux reprises d'une même chaire pour le même savant à quelques années d'intervalle ? Quelles sont donc ces idées nouvelles en chimie organique qui exigent pour être divulguées suffisamment deux chaires de haut enseignement ? On nous avait fait pressentir, il y a peu d'années, une révolution de la science par l'apparition de ces deux volumes énormes de Chimie organique fondée sur la synthèse. Jamais ouvrage a-t-il été plus vite oublié ! » Saprissi, la claque ! Il est des mots qui une fois prononcés, et à fortiori écrits, ne peuvent plus s'effacer. Les deux ténors de la science française s'observent désormais de crêneau à crêneau.

Claude Bernard meurt le 6 février 1878. On trouve parmi ses papiers une étude encore lacunaire sur la fermentation alcoolique, qui laisse clairement entendre que ce phénomène n'est pas dû à

une quelconque action vitale mais à une molécule organique produite par les germes. La distinction est d'importance car cette molécule (enzyme) peut être, à priori, objet de synthèse. Cette position ne peut que réjouir Berthelot jusqu'au tréfonds de l'âme. Or il obtient cette étude grâce à un ami commun, Paul Bert, et dès le 20 juillet 1878, s'empresse de la publier accompagnée d'un commentaire volontairement très sobre.

Inutile d'expliquer à Pasteur qui se trouve dans la ligne de mire. Quelques jours après il réagit par une note dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. La polémique⁶⁸ va durer sept mois et faire l'objet de 14 communications dans les Comptes Rendus. Le lecteur d'aujourd'hui ne doit pas se laisser impressionner par les amabilités telles que "mon savant ami", "mon éminent ami", "mon savant confrère" et autres qui émaillent ces morceaux de bravoure: les fleurets sont démouchetés et l'on ira jusqu'au sang.

La thèse de Berthelot est bien connue, c'est en somme celle de Claude Bernard. La contre-attaque vigoureuse de Pasteur s'appuie principalement sur le constat que Berthelot ne peut avancer qu'une hypothèse non vérifiée, et donc sans valeur scientifique estime-t-il⁶⁹, alors que lui, Pasteur, s'en tient aux faits. Bref, en dépit d'un monceau d'affirmations péremptoires de part et d'autre, entrelardées de vacheries, chacun campe sur sa position.

Dans sa dernière envolée Pasteur n'hésite même pas à prendre l'avenir à témoin, exercice pourtant bien téméraire: «Comment M. Berthelot n'a-t-il pas senti que le temps est le seul juge en cette matière et le juge souverain? Comment n'a-t-il pas reconnu que du verdict du temps je n'ai pas à me plaindre? Ne voit-il pas grandir chaque jour la fécondité des inductions de mes études antérieures?» En définitive Pasteur aura le dernier mot, disons la dernière réponse, et apparaîtra assez largement comme le vainqueur de cette joute mémorable⁷⁰.

Mais, comme le dit Victor Hugo, *l'avenir n'est à personne*. Ce sont Berthelot et Bernard qui avaient raison.

En 1897 Eduard Buchner (1860 – 1917) réussit à provoquer une fermentation alcoolique à partir d'un extrait de levures finement broyées, rigoureusement exempt de tout être vivant. Le mythe de l'action vitale des ferments vivants s'écroulait pour ne plus se relever.

LORSQU'AU MILIEU DU SIÈCLE DERNIER on commença à découvrir et à étudier la traduction d'une séquence de nucléotides d'un segment d'ADN en une séquence d'acides aminés dans une protéine, la tentation dut être grande, pour certains esprits, d'y voir l'intervention mystérieuse et quasi miraculeuse de la vie. Pourtant personne ne se risqua à repenser de force vitale, c'est-à-dire à s'aventurer sur un terrain miné où le grand Pasteur s'était si magistralement planté.

Berthelot peut dormir tranquille au Panthéon. On parle aujourd'hui de chimie du vivant, de biochimie, de chimie cellulaire, de machinerie chimique des êtres vivants, enfin de tout ce que l'on voudra, mais en définitive de chimie.

⁶⁸ Cette polémique est racontée en détail dans l'excellent ouvrage de Jean Jacques: Berthelot, autopsie d'un mythe (Belin).

⁶⁹ L'argument de Pasteur est captieux: ce n'est pas parce qu'une hypothèse n'est pas démontrée qu'elle est fautive (voir par exemple celle d'Avogadro).

⁷⁰ Berthelot ne trouvera guère d'appui qu'auprès d'Edmond Frémy (1814 – 1894).



◀ Friedrich Wöhler

Urée ▶



LES BONNES QUESTIONS DE BOERHAAVE



Ce puissant génie, l'honneur de son pays, de sa profession et de son siècle, a répandu la lumière sur toutes les sciences dont il s'est occupé

Pierre-Joseph Macquer

Hermann Boerhaave représente certainement, parmi les grands chimistes du 18^{ème} siècle, le plus injustement méconnu⁷¹. Il existe une raison à cela. Le Professeur de Leyde, comme on l'appelait de son temps, n'est pas l'homme d'une doctrine ou d'un système (comme le furent Lémery et Stahl par exemple). Durant toute sa carrière sa démarche restera modeste, prudente et d'une infinie bonne foi. Il observe et s'interroge. Comme Boyle, c'est un chimiste sceptique, persuadé que la chimie se situe au début de son évolution, qu'elle n'est pas encore écrite, que tout ou presque reste à faire.

⁷¹ Pour la plupart des chimistes du 18^{ème} siècle, une documentation relativement abondante et facilement accessible existe, notamment sur le Net. Rien de tel en ce qui concerne Boerhaave. Mis à part les textes du professeur hollandais eux-mêmes, seul, à ma connaissance, l'ouvrage d'Helène Metzger : *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, auquel je dois beaucoup, apporte un éclairage complet et intelligent sur son œuvre.

La qualité de son enseignement justifie son succès immense à travers toute l'Europe, fortifié encore par la parution en 1732 de ses *Éléments de Chimie*, comprenant cinq parties⁷² :

- le traité du Feu
- le traité de l'Air
- le traité de l'Eau
- le traité de la Terre
- le traité des Menstrues

c'est à dire les quatre éléments d'Aristote, plus les menstrues.⁷³

Le traité du Feu apparaît de loin comme le plus intéressant, mais aussi comme le plus délicat à interpréter pour un esprit habitué au vocabulaire rigoureux de la chimie moderne. En effet, du temps de Boerhaave, le terme "feu" pouvait recouvrir 3 notions :

- celle du phénomène de combustion
- celle de chaleur
- celle de température

ce qui contraignait un lecteur d'aujourd'hui à se demander à toute occasion : "de quoi parle-t-on ?", sans toujours apercevoir la réponse. Pour tout arranger, quand un chimiste de 1730 parle de chaleur, il évoque en fait et presque toujours la température !

Toutefois, ne sourions pas trop vite. Par un bel été, lorsqu'il fait 35°C, qui ne s'écrie : "quelle chaleur !", ce qui, du point de vue scientifique, est une bourde. L'exclamation exacte serait "quelle température !" En effet, fondamentalement, chaleur et température n'ont pas grand-chose à voir. Par exemple, si l'on cherche à faire fondre le maximum de glace à 0°C, mieux vaut prendre 1m³ d'eau à 1°C qu'un litre à 100°C, parce que dans ces conditions, l'eau froide à 1°C fournit plus de chaleur que l'eau chaude à 100°C (et même 10 fois plus).

En 1950 l'expression de l'énergie cinétique ($1/2mv^2$) était encore fréquemment enseignée sous le nom de théorème des "forces" vives, et l'on pouvait ouvrir tel manuel de chimie en tombant sur un chapitre au titre à vous couper le souffle : *L'hypothèse atomique*. Conclusion : restons modestes.

Malgré tout, un vrai dilemme demeure de nos jours :

- soit conserver le mot *feu* sans autre précision, au risque d'égarer le lecteur.
- soit le "traduire" en employant au cas par cas les notions modernes de combustion, chaleur et température, mais alors les subtils raisonnements de Boerhaave peuvent apparaître grossiers ou même sans fondement.

Aussi ai-je préféré adopter une position médiane en conservant le mot *feu* tout en l'affectant, si nécessaire, d'une couleur indicative :

- **Feu** (en vert) pour la combustion
- **Feu** (en rouge) pour la chaleur
- **Feu** (en bleu) pour la température

Il ne peut être question de développer ici un quelconque système de Boerhaave puisque, précisément, celui-ci s'est toujours bien gardé de s'égarer dans des suppositions plus ou moins hasardeuses, préférant pour chaque sujet, en s'appuyant sur les faits, suggérer à ses étudiants quelques pistes de réflexion et d'interrogation. On trouvera seulement ci-après, à titre d'exemples, quel-

⁷² En fait des notes de cours circulaient dès 1728.

⁷³ Un *menstrue* (mot masculin) désignait tout liquide capable de liquéfier un solide.

ques questions et quelques éléments de réponse qui agitaient l'esprit du grand savant hollandais aux alentours des années 1720 – 1730.

Pour en terminer avec ces préliminaires, il est utile d'observer que Boerhaave n'a que 15 ans de moins que Lémery tout en étant le presque exact contemporain de Stahl :

- Nicolas Lémery.....1645 – 1715
- Georg-Ernest Stahl.....1660 – 1734
- Hermann Boerhaave.....1668 – 1738

1 – D'OÙ PROVIENT L'ACTION CHIMIQUE ?

Il s'agit de la question préliminaire et incontournable pour tous les chimistes du 18^{ème} siècle qui se veulent rationnels, et aucun n'a pu s'y dérober. Sans se faire le chantre de la théorie atomique, Boerhaave constate que la structure corpusculaire de la matière représente l'hypothèse la plus compatible avec les faits observés.

La mixtion (la réaction) ne peut dès lors s'opérer que par le rapprochement puis la jonction des particules concernées et Boerhaave sera amené à développer très largement cette nécessité expérimentale lors de l'étude des menstrues, qui fera l'objet de la question suivante, centrée sur les "dissolutions". Précisons que ce mouvement ne saurait concerner l'ensemble du milieu réactionnel, comme celui d'un liquide s'écoulant dans un tuyau par exemple, mais s'applique aux particules elles-mêmes, prises les unes par rapport aux autres. Attention toutefois : si le mouvement est nécessaire, il n'est pas suffisant. Boerhaave le souligne avec force, la chimie échappe à une interprétation purement physique et mécanique. Pour comprendre la mixtion, il faut faire intervenir une "qualité spécifique" des particules considérées, ce que l'on appellera un peu plus tard l'affinité.

Toutefois, parvenu à ce stade de sa réflexion, l'expérience concrète fait totalement défaut à Boerhaave. Alors, fidèle à sa méthode, il ne veut pas aller plus loin, c'est-à-dire échafauder des hypothèses. Il lui suffit de préciser à ses étudiants que : « toute la chimie se réduit donc à joindre et à séparer ; il n'y a pas une troisième chose qu'elle puisse faire. »

2 - POURQUOI LES CORPS DISSOUS NE PRÉCIPITENT-ILS PAS ?

Au début du 18^{ème} siècle, on appelait encore *menstrae* tout liquide ayant le pouvoir de transformer un solide en liquide. L'opération s'appelait dissolution. Ainsi :

- L'eau dissout le sel de mer : c'est un menstrue.
- Le vitriol (acide sulfurique) dissout la limaille de fer : c'est un menstrue.

Le phénomène apparaissait comme très étrange et pour l'expliquer on attribuait aux menstrues une propriété : l'*acrimonie rougeante*. Oui, mais... la térébenthine, liquide doux, qui ne brûle pas la peau, dépourvu apparemment de toute acrimonie, dissout la cire, alors que le terrible vitriol en est incapable¹⁴.

Pour essayer d'y voir un peu plus clair, Boerhaave, discute un exemple expérimental : la dissolution d'un morceau d'or dans de l'eau régale (mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique). Le menstrue divise le morceau d'or à tel point qu'il semble former quelque chose de nouveau, tant la jonction menstrue/or apparaît intime. A cet égard, il ne peut s'agir d'une vraie division même très fine de l'or, telle que l'opérerait un moyen mécanique quel qu'il soit, car dans cette hypothèse, et aussi fines que puissent être les particules d'or en définitive obtenues, elles

¹⁴ La science a toujours eu le chic, quand elle coïncide, d'utiliser des mots qui ne veulent rien dire. Ici, la dissolution est attribuée à une "propriété dissolvante".

finiraient par sédimenter tant leur densité par rapport à celle de l'eau régale est grande. Or rien de tel n'est observé. Au contraire, la solution obtenue apparaît comme une liqueur claire, simple, uniforme, stable et en aucun cas comme une suspension d'or dans le menstree.

Dans le style un peu lyrique caractéristique de son époque, Boerhaave analyse le problème avec lucidité : « Cela prouve clairement, ce me semble, qu'il y a entre chaque particule d'or et chaque particule d'eau régale une vertu qui fait qu'elles s'aiment, s'unissent et se retiennent réciproquement. » Ainsi pour lui, et contrairement à une idée alors très répandue, l'action de l'eau régale sur l'or ne relève pas d'une action purement physique, mais d'une action chimique (ce qui est, on le sait depuis, vrai).

Boerhaave va plus loin encore. L'or n'est pas détruit en raison de sa dissolution par l'eau régale puisqu'on peut l'en séparer. Dès lors il semble logique de penser que chaque particule élémentaire du métal n'était pas engagée dans sa totalité avec le menstree, mais plus vraisemblablement par sa seule périphérie : « Les métaux les plus parfaits, l'or, l'argent, le mercure, lorsqu'ils sont corrodés et réduits en liqueur pure par les acides qui les dissolvent, nous paraissent changés dans toutes leurs parties ; et cependant, si on les sépare de leurs dissolvants, ce qui se fait aisément, on a des parcelles métalliques qui, réunies par la fusion, donnent précisément le même métal qu'auparavant, soit par la quantité, soit par la qualité. Cela prouve que ces menstrees n'ont point agi sur la nature intime de ces particules métalliques et qu'ils n'ont fait que s'unir étroitement à leurs superficies extérieures. »

Si l'on veut bien considérer que la liaison chimique ne met en jeu que la périphérie électronique des atomes, on doit rendre hommage à cette riche intuition.

Mais comme Boerhaave reste d'une honnêteté fonceuse avec les faits, il ne néglige pas de signaler une expérience qui lui paraît étrange et même contradictoire. En faisant réagir de la chaux de plomb avec du vinaigre *aussi fort que possible*, il obtient ce que l'on appelait alors du sucre de Saturne. De nos jours on écrirait cette réaction :



Or cette composition, le sucre de Saturne (acétate de plomb), « distillée dans une cornue avec un feu violent, ne donnera pas de l'esprit de vinaigre mais une liqueur singulière qui sera inflammable, »

Cette liqueur singulière et inflammable, obtenue par Boerhaave selon un procédé similaire à celui de la réaction de Piria¹⁵, est en fait de l'acétone :



En définitive, Boerhaave examine de façon remarquable la problématique de la "dissolution" des métaux par les acides : « ...lorsqu'on voit que les particules dissoutes restent adhérentes et mêlées universellement avec celles du menstree, quoiqu'elles diffèrent assez considérablement en pesanteur, alors il faut croire qu'une force mécanique universelle, qui concourt ordinairement à ces sortes d'opérations, a contribué, à la vérité, à cette solution, mais que, cependant, elle est due surtout à une propriété particulière qui a lieu dans le dissolvant à l'égard du corps dissous et, dans ce dernier, à l'égard du dissolvant. Cette propriété fait que les éléments de l'un sont attirés

¹⁵ Raffaello Piria (1815 – 1910). Il fut le maître de Cannizzaro. La réaction qui porte son nom consiste à opérer une thermolyse de l'acétate de calcium, pour obtenir de l'acétone (du latin *acetum* = vinaigre).

par ceux de l'autre, et séparés par là de la masse qu'ils composent. Après cette séparation ils se joignent ensemble et forment une infinité de nouvelles espèces de corps. »

3 – QUELLE EST LA NATURE DU FEU ?

Comme nous l'avons vu lors des préliminaires, au début du 18^{ème} siècle, le mot *feu* englobait le phénomène de combustion, la chaleur et la température. Très opportunément Boerhaave considère que la combustion doit être mise à part (nous la rencontrerons lors de la question n°4) ; toutefois il ne fait pas la différence entre chaleur et température et se demande quelle est la nature du *feu*. Lourde tâche. Il se retrouve face à deux hypothèses possibles :

- Soit le *feu* constitue un élément qui entre dans la composition des corps chimiques.
- Soit il représente un phénomène physique comme la lumière, la pesanteur ou le mouvement.

Le Professeur de Leyde ne cache pas son embarras dans sa recherche d'une marque certaine du *feu* : « Quoi donc, cette merveilleuse cause ne produit-elle aucun effet qui soit inséparable d'elle, qui soit le même et en tout temps et partout, sans jamais varier dans quelque objet que ce soit ? » Aussi essaye-t-il d'oublier tout ce qu'il a appris sur le *feu* et se pose la question suivante : « Lorsque l'on dit "il y a du *feu*" qu'entend-on exactement ? »

D'abord, soyons assurés que l'on ne peut faire aucun crédit à nos sens. Selon les circonstances ou même les personnes, un même corps sera réputé être chaud ou froid c'est-à-dire, à l'époque, plus ou moins chargé de *feu*. Ne peut-on néanmoins trouver une caractéristique ou un moyen de mesure objectif qui nous renseigne sûrement sur la quantité de *feu* ? Or tout le monde s'accorde à reconnaître que le *feu* provoque la dilatation des corps, notamment celle des liquides et des vapeurs.

Aussi Boerhaave croit avoir trouvé avec le thermomètre l'instrument de mesure idéal, capable de le renseigner sur la quantité de *feu* contenue dans les corps puisque, précisément, son indication ne fait que rendre compte de la dilatation d'un liquide enfermé dans un tube clos.

Grâce à cet instrument, il réalise une découverte majeure : au repos, le *feu* se répartit uniformément dans tous les corps (ce que nous appelons maintenant l'équilibre thermique) alors qu'on pensait, à son époque, qu'il existait des "aimants du *feu*" (par exemple, si l'hiver on se trouve bien au chaud sous une couette, c'est que la plume est un aimant du *feu*). Par ailleurs il lui est désormais possible de proposer une définition du *feu* : « J'entendrai par *feu*, précise Boerhaave, cette chose qui, quoique inconnue d'ailleurs, a en soi la propriété de pénétrer tous les corps tant solides que fluides et de les dilater par là, de façon qu'ils occupent un plus grand espace qu'auparavant. Je ne me rappelle pas qu'il y ait aucun être dans le monde qui ait ces deux propriétés, excepté celui que tous les hommes appellent *feu* ; et il n'est jamais présent dans aucun corps sans y produire ces deux effets ; plus il augmente, plus la dilatation des corps est grande ; or voilà une marque qui suffit en physique pour distinguer des corps particuliers ; et même on n'en a aucune d'une autre espèce, quoi que puissent dire certains philosophes oisifs prévenus en faveur de leurs subtiles spéculations. »

La citation complète méritait d'être donnée, y compris pour la pierre expédiée discrètement à la fin dans le jardin de Stahl (*in coda venenam*). Soulignons aussi l'expression "des corps particuliers". Elle est fondamentale puisqu'elle incline à considérer que le *feu* constitue un corps particulier, ce que Lavoisier appellera plus tard le calorique, dans le droit fil des réflexions de Boerhaave.

Reste une énigme de taille que Boerhaave ne peut (et ne veut) éviter. Certes le feu est très vraisemblablement de la matière (un corps particulier comme il dit) ; mais alors comment et pourquoi le frottement génère-t-il du feu ? Ce frottement, simple phénomène physique, peut-il créer de la matière ex nihilo ?

Ainsi, même s'il penche fortement vers l'existence d'un feu-matière, le grand chimiste hollandais ne pourra jamais définitivement trancher concernant son interrogation initiale : « Le feu est-il un corps ou un phénomène, une substance ou un accident ? »

Il ne faudrait surtout pas croire que l'on soit revenu au point de départ. D'une part les considérations ingénieuses de Boerhaave ont permis (et vont permettre) de faire avancer notablement l'état de la question ; d'autre part son recours au thermomètre est un véritable trait de génie qui préfigure la thermochimie de Lavoisier et même celle de Berthelot.

4 – POURQUOI L'ALCOOL ÉTEINT-IL LE FEU ?

Nous avons vu que Boerhaave met clairement à part le feu-combustion qui constitue à ses yeux un phénomène, un instrument. Stahl, par exemple, ne fait pas ce distinguo puisqu'il affirme que la chaleur est un feu très divisé.

Toutefois le chimiste hollandais demeure fidèle au postulat de son époque selon lequel le feu décompose, le feu détruit, le feu ne saurait accomplir ou représenter une mixtion ; toute autre proposition apparaîtrait comme extravagante.

Certes, mais le feu ne brûle pas tout : l'eau, les sels, par exemple, restent insensibles à ses flammes. Il faut donc envisager que les corps combustibles renferment un principe particulier, l'aliment du feu. Cet aliment du feu, quel est-il ? Pour parvenir à le mettre en évidence, Boerhaave opère sur un combustible idéal qui brûle sans donner de résidu : l'alcool (esprit de vin). Il observe qu'en plaçant au-dessus du feu d'alcool une cloche de verre froide, il recueille de l'eau par condensation. D'où vient-elle ? De l'aliment du feu ? Mais alors, pourquoi la combustion du soufre, qui lui aussi brûle totalement, n'en donne-t-elle pas ? Boerhaave se range à l'hypothèse la plus raisonnable : l'alcool est constitué d'une association d'eau et d'aliment du feu, association détruite par la combustion.

Avec son honnêteté habituelle, le Professeur, qui n'a jamais succombé aux charmes du système de Stahl, lequel lui paraît (et pour cause) insuffisamment établi et justifié par l'expérience, nous confie sa perplexité : « Quant à moi, j'avoue que, fatigué de toutes les peines que j'ai prises pour cela, il y a longtemps que je n'ai rien désiré avec plus d'ardeur que de connaître la vraie nature de ce qu'il y a de véritablement inflammable dans l'alcool, parce que j'avais en cette liqueur une matière parfaitement inflammable : mes expériences m'avaient même appris depuis longtemps que les autres corps ne sont inflammables qu'autant qu'ils ont de cet alcool ou de quelque autre matière qui lui est très semblable en subtilité ; et que cette matière subtile en étant séparée, la matière épaisse qui reste n'est plus inflammable. Je me réjouissais donc dans l'espérance que si une fois je pouvais connaître cela dans l'alcool, je comprendrais aisément comment le feu peut être nourri par les autres corps combustibles ; mais quel ne fut pas mon étonnement lorsque je vis que l'alcool était converti par la flamme en une espèce de vapeur où je ne retrouvais plus ce même alcool après qu'il avait brûlé, et que tout ce qui me restait n'était que de l'eau pure ! Je reconnais donc qu'il y a ici des bornes au-delà desquelles il ne m'a pas été permis d'aller. »

Pourtant, sans peut-être bien s'en rendre compte, Boerhaave va plus loin que ces bornes en réalisant l'expérience suivante : il prend une braise en combustion (donc du feu) et la plonge rapidement dans un vase rempli d'alcool. Aussitôt elle s'éteint, au même titre que si elle avait été

plongée dans de l'eau. Que fait donc cet aliment du feu dont est supposé regorger l'alcool ? Si son rôle est d'alimenter le feu, pourquoi ne fait-il pas son boulot ?

Qu'on le veuille ou non, nous voici ramenés au rôle de l'air que Boerhaave ne peut éluder : « Il paraît clairement par cette expérience, qu'un feu ardent ne peut enflammer la plus combustible des matières connues, si ce n'est dans la superficie qui est contiguë à l'air ; et qu'au contraire, il s'éteint lorsqu'on l'enfonce tout entier dans la substance de cette matière inflammable, sans qu'il ait aucune communication avec l'air qui est autour. C'est là un phénomène très remarquable auquel on n'a presque pas fait attention. » Quarante ans plus tard, un certain Lavoisier ne restera pas « inattentif » à ce « phénomène très remarquable ».

Enfin, pour terminer, mais sans épuiser le sujet, une question prégnante demeure : que devient l'aliment du feu lors de la combustion ? Une hypothèse séduisante voudrait qu'il se transforme en chaleur ; mais qui le prouve ? Écoutez Boerhaave lui-même. « Si nous réfléchissons attentivement sur tout ce qui a été démontré et rapporté jusqu'à présent, nous ne trouverons rien qui nous convainque qu'une matière combustible exposée à l'action du feu puisse se transformer en feu. J'ai cherché, j'ai examiné tous les arguments qui semblent le prouver, mais aucun ne m'a paru concluant ! »

Décidément, le feu n'est pas un phénomène simple.

5 – QUELLE EST LA COMPOSITION DE L'AIR ?

Au début du 18^{ème} siècle, le statut de l'air demeurerait encore, pour la plupart des chimistes, extrêmement flou. Pour certains même, ce n'était qu'un liquide aux propriétés un peu bizarres, un liquide compressible et subtil en quelque sorte.

Boerhaave se voit très rapidement confronté à cette question : comment caractériser l'air ? Or, ce qui expérimentalement le frappe le plus, concerne sa résistance au mouvement. Aussi propose-t-il cette définition : « Par air, nous entendons ce fluide qui n'est presque sensible qu'autant qu'il se manifeste par la résistance qu'il oppose aux corps qui se meuvent rapidement dans les endroits où il est, ou par la grande vitesse avec laquelle il heurte contre les corps qui sont au repos en produisant du vent, ou un bruit qui agit sur l'organe de l'ouïe. »

Avec une définition aussi physique de l'air, le chimiste reste forcément sur sa faim et ne peut se retenir de poser la question qui lui brûle les lèvres : « Oui, mais...quelle est la composition chimique de l'air ? » Il est intéressant d'observer à quel point Boerhaave aborde la réponse sous un angle "écologique" ; l'air est un milieu profondément pollué dans lequel on trouve vraiment de tout : du feu, de l'eau, de la fumée, des particules végétales et animales, des semences, des exhalaisons de cadavres, des minéraux, des sels... Il convient de s'arrêter car, comme le précise Boerhaave : « nous ne connaissons presque aucune espèce de corps dont il n'y ait quelques particules qui voltigent dans l'air, sans en excepter même l'or, qui est pourtant le moins volatil des corps. » Et, pour lui, ces particules "voltigeuses" font partie intégrante de l'air, de sorte que « l'on ne trouve pas dans tout le monde un fluide qui soit composé d'un plus grand nombre de parties hétérogènes. »

Néanmoins, tous ces "polluants" doivent avoir une base, un support. Aussi Boerhaave fait appel à un "élément aérien" qui demeure très mystérieux. Il n'est même pas certain qu'il présente une pesanteur. Tout ce que l'on peut affirmer c'est qu'il est moins subtil que le feu puisque, contrairement à celui-ci, il ne passe pas au travers des parois des récipients (verre ou autre). Possède-t-il au moins des propriétés chimiques ? Bien que la position de Boerhaave soit nuancée, il incline fortement vers une réponse négative : « Je suis porté à croire qu'il y a dans la Nature deux fluides dont les éléments ne s'unissent pas les uns avec les autres, et ne forment jamais avec d'autres corps une seule masse homogène ; que ces deux fluides sont l'air et le feu. » Si

certaines propriétés chimiques de l'air devaient exister, elles ne sauraient être attribuées qu'à ses composants inélastiques.

Et pourtant...cette position est mise à mal par une observation bien connue à cette époque et que Boerhaave n'a garde d'oublier : « Avant de quitter l'examen des différents corpuscules et des diverses propriétés qui sont dans l'air, il faut encore remarquer qu'il contient quelque chose de tout à fait salutaire ou nécessaire à la vie des animaux et des plantes. »

En effet, les constatations à cet égard se présentent de façon surabondante. En l'absence prolongée de l'air, les plantes et les animaux (y compris les poissons) meurent ; les graines ne peuvent germer ; le feu lui-même s'éteint. Boerhaave le sait et ne peut que s'en étonner, tout en appelant de ses vœux le chimiste improbable et providentiel capable d'élucider ces mystères : « Tout cela nous prouve donc qu'il y a dans l'air quelque vertu cachée que nous ne pouvons pas connaître par le moyen de ses autres propriétés dont il a été question. Sendivogius a prétendu qu'il y avait dans l'air un aliment propre à conserver la vie ; d'autres chimistes ont dit la même chose. Mais on ignore ce que c'est que cet aliment, comment il agit et quels sont proprement ses effets. Heureux qui pourra dissiper cette ignorance. Quant à moi tout ce que je puis dire se borne à proposer cette question : Cet aliment ne consiste-t-il pas dans la seule partie élastique de l'air ? »

6 – Y A-T-IL DE LA TERRE DANS LES MÉTAUX ?

De nos jours une telle question semble plutôt déplacée. En 1730 elle était loin de l'être car la tradition voulait que l'on associe directement les propriétés des corps à leur composition chimique. Par exemple, comme nous l'avons vu, tous les combustibles contiennent le même "aliment du feu", tous les airs (ou gaz) le même élément aérien, mais aussi, pour beaucoup, tous les métaux du mercure et tous les liquides de l'eau.

À cette époque où la nomenclature des corps demeurait encore très imprécise, et parfois totalement incorrecte, on distinguait d'une part les fixes et d'autre part les volatils. Ainsi, la plupart des métaux font preuve d'une fixité incontestable, dont il convient dès lors de déterminer l'origine.

Or, précisément, parmi les quatre éléments d'Aristote, la terre résiste à toute distillation et mérite de symboliser et de conférer la fixité ; donc, si les métaux sont fixes, c'est qu'ils contiennent de la terre. C.Q.F.D. Ainsi Stahl, l'un des partisans de cette théorie, après avoir observé que les métaux présentent de la fixité, de la densité, de la sécheresse et sont susceptibles d'être calcinés, annonce qu'ils se composent de deux terres et du phlogistique :

Métal = terre vitrifiable + terre mercurielle + phlogistique

Au passage, on peut s'étonner de constater à quel point les chimistes, pourtant à la recherche fébrile des éléments, se sont donné du mal pour essayer d'établir le caractère composé des métaux.

Quant à lui, Boerhaave se garde bien de succomber à ces démonstrations expéditives dans lesquelles l'expérience tient si peu de place. Toujours pragmatique, il se contente de poser cette question simple : « Avez-vous vu de la terre dans les métaux ? » Certains chimistes ont répondu affirmativement en prétendant que le produit obtenu par calcination des métaux n'est autre que de la terre. Cette piroquette est loin de convaincre Boerhaave : « À mon avis, ce qu'ils tirent des métaux n'a pas les caractères de la véritable terre et l'on ne doit pas lui en donner le nom, si l'on veut parler exactement. » Il préfère conduire ses propres expériences en utilisant du mercure.

Certes, il lui arrive d'obtenir des produits (en fait des oxydes) doués d'une incontestable fixité, mais cette seule constatation ne suffit pas, pour lui, à en faire de la terre : « Il est aisé de se convaincre que le mercure est un protée⁷⁶ qui peut revêtir mille formes différentes, toujours nouvelles, et en imposer ainsi à ceux qui ne sont pas sur leurs gardes, quoique cependant il reste toujours le même. »

Ce que Boerhaave vient d'écrire pour le mercure peut être facilement étendu à presque tous les métaux, qui donnent effectivement des chaux métalliques par calcination, mais sans que ces chaux puissent être assimilées à de la terre. D'abord à chaque métal correspond une chaux bien particulière (et non une terre en général) ; ensuite à partir de chacune d'elles, il est possible de récupérer le métal correspondant, par une manipulation simple. Aussi, comme le dit Boerhaave, « quiconque se croirait autorisé à prendre ces chaux pour de la terre élémentaire, serait fondé à soutenir qu'il peut convertir, à volonté, cette terre en métal, sans beaucoup de peine. » Proposition peu cohérente en effet.

Ainsi, la conclusion coule de source : les métaux ne contiennent pas de terre. Toutefois, comme Boerhaave est passé à côté du phénomène d'oxydation, il est conduit à considérer toute chaux métallique comme une "autre forme" du métal lui-même, ce qu'il appelle un protée.

Il est intéressant de noter à cet égard qu'il se conforte dans cette conviction en observant que les chaux métalliques possèdent souvent des vertus thérapeutiques très proches de celles des métaux correspondants. Sa réputation de médecin éclipsait presque, il est vrai, celle qu'il avait acquise en chimie.

UN MOT POUR LA FIN

Les six questions ci-dessus ne représentent qu'un échantillon des contributions de Boerhaave aux débats qui agitaient la chimie au début du 18^{ème} siècle. Elles permettent néanmoins de constater que les pistes de réflexion ainsi dégagées se sont montrées d'une fécondité prodigieuse, qui déterminera en grande partie l'évolution de la chimie jusqu'à la fin du siècle et même au-delà.

Un historien un peu "provoc" pourrait même se permettre cette question, certainement sacrilège, mais pas forcément incongrue : Lavoisier a-t-il "inventé" la chimie moderne ou s'est-il contenté de répondre avec brio aux bonnes questions de Boerhaave ?



⁷⁶ Du nom du dieu marin Protée, qui pouvait changer de forme à volonté.

NEWTON CHIMIE ET ALCHEMIE



Newton n'était pas le premier au siècle de la Raison, il était le dernier du siècle des Magiciens, le dernier des Babyloniens et des Sumériens, le dernier grand penseur qui percevait le monde du visible et de l'esprit avec les mêmes yeux que ceux qui commencèrent à édifier notre patrimoine intellectuel il y a un peu moins de 10 000 ans.

John Keynes

Lorsque l'on contemple l'œuvre géniale de Newton dans les domaines de la mécanique céleste et des mathématiques, on est tenté de croire que l'alchimie n'a pu être pour lui qu'une activité tout à fait secondaire, presque un passe-temps. Or rien n'est plus faux. Newton a consacré à l'étude de la transmutation des métaux de longues années, comprises dans la période la plus féconde de son activité scientifique.

Faut-il vraiment s'en étonner ? Au moment où Newton entreprend ses recherches alchimiques, c'est-à-dire dans la seconde moitié du 17^{ème} siècle, les métaux apparaissent à l'évidence comme des composés. Cette position tradait, entre autres raisons, l'extrême faiblesse méthodologique de la chimie analytique à cette époque, comme en témoigne cette observation de Newton lui-même concernant le soufre (*Optique*, question 31) : « Après avoir dissous le soufre dans l'huile de

térébenthine, si l'on distille cette dissolution, on trouvera que le soufre est composé d'une huile épaisse et inflammable, d'un sel acide, d'une terre extrêmement fixe et d'un peu de métal : les trois premiers principes constituants y entrant en quantités à peu près égales et le dernier en si petite quantité qu'à peine mérite-t-il qu'on en tienne compte. »

La certitude que les métaux sont des composés va subsister longtemps, y compris chez certains chimistes parmi les plus éminents. Macquer, par exemple, un siècle après Newton, en est toujours persuadé. Toutefois, alors que les alchimistes admettaient comme un article de foi la composition des métaux fondée sur le soufre et le mercure, les chimistes crurent indispensable de se justifier.

Newton, en se penchant sur l'étude de la transmutation, agit donc en bon scientifique : si l'on admet le caractère composé des métaux, faire de l'or avec du plomb apparaît comme une entreprise ni plus singulière ni moins banale que bien d'autres, faire de la soude à partir du sel marin par exemple.

1 – UN FAISEUR D'OR SOUS LE SECOND EMPIRE

Ils dictèrent leurs propres idées et élucubrations d'une façon aussi magistrale et dictatoriale que s'ils avaient été véritablement d'authentiques messagers de la toute-puissance de Dieu.

Henry More

Depuis toujours les métaux furent classés dans une famille homogène, et la distinction entre métaux et métalloïdes reste d'actualité. En effet ils présentent une longue liste de propriétés communes : malléabilité, densité (masse volumique), éclat, conductibilité thermique, réaction avec les acides... De là naquit l'idée qu'une telle similitude correspondait à une analogie dans leur composition (certains alchimistes parlèrent même de consanguinité) et que, par conséquent, il devait être possible de passer de l'un à l'autre.

Ainsi, la croyance en la possibilité de transmuter les métaux repose sur des considérations purement théoriques et nullement expérimentales. Lorsque Robert Boyle définit les éléments comme étant des corps qui ne peuvent être divisés en d'autres corps, il fonde, sans le savoir, le principe du caractère élémentaire des métaux, qui mit en fait beaucoup de temps avant d'être validé.

Les métaux sont des corps composés constitue le titre général d'une série de mémoires dont un certain Théodore Tiffereau inonda l'Académie des Sciences de juin 1853 à décembre 1854, donc en pleine période moderne de la chimie. Ses arguments méritent le détour, ne serait-ce que pour constater combien la pensée scientifique a eu du mal à s'imposer :

- Le dogme de l'unité des métaux est le seul conforme à celui de l'unité de Dieu.
- Les êtres vivants sont constitués de quelques éléments. Pourquoi pas les métaux ?
- La transmutation peut être comparée à une sorte d'isomérisation, phénomène bien connu par ailleurs.
- Le radical ammonium (NH_4) qui joue le rôle d'un métal, est un composé. Pourquoi pas les métaux ?
- Les mineurs ont de tout temps constaté que les métaux "mûrissent" dans les mines.

Venons-en aux faits. Tiffereau a dû toucher peu ou prou à la chimie puisqu'il est "ancien élève et préparateur de l'école professionnelle de Nantes". Lui-même se désigne comme un

ouvrier de la science et même un instrument de la Providence. Pourquoi pas, puisqu'il déclare : « Ma découverte est une des gloires de notre siècle. » De façon plus prosaïque, il exerce le métier de photographe et engloutit ses maigres ressources pour alimenter sa marotte.

Que lui est-il arrivé ? Lors d'un voyage au Mexique (terre classique des métaux, nous dit-il) en 1842, il constate que les mines d'or sont proches de dépôts de nitrates, iodures et bromures, de sodium et de potassium. De là va germer en son esprit une curieuse intuition : le moyen de transmuter l'argent en or.

On peut noter, à cet égard, que tous les "transmutateurs" de métaux ont été (ou ont voulu être) des faiseurs d'or, alors que scientifiquement la transmutation, par exemple, du cuivre en fer représente un objectif tout aussi intéressant et démonstratif. Mais pour eux, aucun doute : transmuter, c'est faire de l'or.

Très schématiquement, le procédé revendiqué par Tiffereau est le suivant : faire réagir de l'acide nitrique sur un mélange de limaille d'argent contenant 10% de limaille de cuivre. La mixture, abandonnée au soleil, forme au bout de quelques jours une matière agglomérée, riche en composés aurifères.

Malheureusement, de retour en France, les résultats s'avèrent beaucoup moins spectaculaires. Le soleil mexicain posséderait-il une vertu particulière, propice à l'opération ? En tout cas son rôle demeure très mystérieux, y compris pour l'inventeur lui-même. Notons au passage que les alchimistes représentaient l'or par le soleil. Réminiscences ?

Quoi qu'il en soit, l'Académie, vite lassée par sa jactance et par l'énormité de ses prétentions (il demande 50 000 francs) décide de le mettre au pied du mur en le priant de faire preuve de ses compétences devant témoin. Cet examen a lieu à la Monnaie impériale de Paris, sous le contrôle de son essayeur en titre, Levot.

Lors du premier essai, Tiffereau pense avoir produit un peu d'or, mais Levot pas du tout, ou alors quelques millièmes de milligrammes provenant de l'argent qui n'est pas pur. Le second essai se révèle aussi peu concluant que le premier. Tiffereau sollicite alors une troisième expérience. Malheureusement pour lui, les réserves de patience de Levot sont épuisées et il l'envoie promener en déclarant qu'il sait désormais à quoi s'en tenir et qu'il a suffisamment perdu de temps. Au désespoir de l'auteur de la *plus grande découverte du siècle* qui gémit partout : « On m'a opposé la plus cruelle fin de non recevoir. »

Bref, la démonstration décisive, tant attendue de part et d'autre, s'évanouit en eau de boudin. Était-elle d'ailleurs nécessaire ? Dès le départ, c'est-à-dire dès juin 1853, beaucoup de chimistes, sans être des "instruments de la Providence", avaient pu réfuter point par point les allégations de Tiffereau, provoquant l'indignation de ce dernier : « Je comprends à peine comment des raisonnements de cette nature osent se produire en plein 19^{ème} siècle. »

Bien entendu l'Académie des Sciences ne lâcha pas un centime et notre inventeur dut se contenter d'agripper de-ci, de-là, quelques dupes moins illustres.

Certes, cette petite aventure n'est pas d'une grande conséquence pour l'histoire de la chimie. Toutefois elle a le mérite de montrer, et de façon très symptomatique, qu'alors même que la chimie avait atteint son âge adulte, des doctrines telles que le caractère composé des métaux et leur transmutation, circulaient encore jusque dans l'enceinte de l'Académie des Sciences.

Deux cents ans plus tôt, un savant d'une compétence irréprochable, pouvait très légitimement se livrer à des opérations qui nous paraissent dater du Moyen-âge, alors qu'elles n'ont été abandonnées (et encore !) qu'à la fin du 19^{ème} siècle.

2 – NEWTON ET LE MERCURE PHILOSOPHIQUE

Je voudrais bien savoir comment on pourrait parvenir à décomposer les métaux en soufre, en mercure et en sel ; je m'engagerais à payer tous les frais de cette opération. J'avoue, pour mon compte, que je n'ai jamais pu y réussir.

Robert Boyle

Newton commence ses travaux alchimiques en 1669. Précisons un peu. Il a 27 ans, ce n'est plus un débutant (son année merveilleuse date de 1665) ; sa renommée est déjà immense. Le grand professeur Isaac Barrow (1630 – 1677) vient juste de démissionner de sa chaire de mathématiques à l'Université de Cambridge afin de la confier à son brillant élève. L'année précédente, en 1668, il a publié un *Dictionnaire de chimie* qui prouve sa maîtrise complète de cette science, tant sur le plan théorique que technique. Certaines conditions expérimentales décrites dans cet ouvrage apparaissent encore de nos jours convenablement exposées. Il est vrai aussi que Newton est un dévoreur de livres, doué d'une mémoire prodigieuse, et que sa capacité de synthèse, à la suite de ses lectures, l'élève vers des régions inconnues du commun des mortels.

Comme les hommes de son temps, il considère que les écrits des Anciens représentent une expression incontournable de la vérité. Profondément religieux, il n'est pas loin de penser que Dieu lui-même a confié par le passé certains secrets à des hommes d'exception, à une élite. D'où l'idée d'une *prisca sapientia*, d'une connaissance originelle. Toutefois cette connaissance reste obscure, comme cryptée, et doit être éclairée par l'expérience pour être comprise. Aussi, pour Newton, les livres anciens ne doivent pas être pris au pied de la lettre, ils requièrent en quelque sorte une "traduction" et peuvent se comparer à une théorie encore imprécise dont chaque interprétation nécessite d'être vérifiée.

Dans le cadre de son travail, il se fixe un objectif relativement limité : réaliser la synthèse du mercure philosophique, c'est-à-dire d'un corps entrant dans la composition des métaux et différent, bien entendu, du mercure vulgaire. Le détail de ses manipulations dépasse le cadre de cet article⁷⁷. Toutefois, certaines d'entre-elles éclairent assez les étapes de sa recherche.

En premier lieu une purification est nécessaire afin d'opérer sur un métal "frais et propre". En second lieu il convient d'ouvrir le métal c'est-à-dire de faire apparaître ses composants (dont le fameux mercure philosophique). Ainsi, en alchimie, une expression telle que : "On trouve en ouvrant le ventre de Saturne..." pourrait se traduire par : "L'analyse du plomb donne..." Les voies explorées par Newton pour accomplir cette "ouverture" ont été nombreuses. Une seule semble l'avoir totalement satisfait.

D'abord il réalisa une série d'expériences avec le sublimé corrosif (en fait du chlorure mercurique, HgCl_2). Au cours des opérations, une partie des ions Hg^{2+} de ce sublimé corrosif est réduite en mercure (Hg^0) que Newton pensait pouvoir être le mercure philosophique du plomb.

Toutefois Robert Boyle, dès cette époque, soupçonne fortement que du mercure se "cache" dans le sublimé corrosif et que les manipulations opérées en présence de métal ne font que le "démasquer".

Quoi qu'il en soit, Newton préfère poursuivre ses recherches à partir du régule. Ce sont elles qui vont le conduire vers un résultat qu'il considérera comme déterminant. Précisons que le régule

⁷⁷

Le lecteur curieux peut consulter à cet égard l'ouvrage de B.J. Teeter Dobbs : *Les fondements de l'alchimie de Newton*.

(petit roi) n'est, pour l'essentiel, que de l'antimoine pur et que Newton s'intéressa de près à ce métal à la suite de la lecture de l'ouvrage de Basile Valentin : *Le char triomphal de l'antimoine*. Afin d'obtenir du régule⁷⁸, il convient de faire réagir le minéral d'antimoine (stibine Sb_2S_3) avec un métal afin de le réduire en Sb^0 . Selon le métal utilisé pour obtenir cette réduction, on parlait de régule de fer, régule de cuivre, régule de plomb, etc... De plus, si l'opérateur réalisait ses manipulations avec soin, le régule obtenu cristallisait en aiguilles, d'où son nom de régule étoilé, le seul qui pouvait convenir à Newton qui pensait que ce "régule étoilé" n'était autre que du mercure philosophique congelé. Restait donc à le dé-congeler.

Newton pense y parvenir par cohobation avec le mercure commun (nous parlerions aujourd'hui de la réalisation d'un alliage et plus précisément d'un amalgame) ; toutefois il écarte la réalisation d'une cohobation directe qui lui apparaît impossible, sans doute à la suite de ses lectures, mais aussi d'essais infructueux. Il préfère donc opérer par médiation, c'est-à-dire à l'aide d'un médiateur jouant ici un rôle comparable à ce que nous appelons un tiers solvant. A cette fin il choisit les *colombes de Diane* qui représentent en fait de l'argent particulièrement pur. En définitive il obtient ce qu'il appelle du mercure animé qui se confond pour lui avec le mercure philosophique et, contrairement à beaucoup d'alchimistes, s'estime particulièrement heureux et satisfait de son résultat.

Pourtant, ce résultat, mesuré à l'aune de la chimie moderne, consiste très vraisemblablement en la réalisation d'un amalgame double d'antimoine et d'argent. Cela pourrait paraître un peu mince, surtout après tant de travail, si l'on oublie de faire immédiatement deux remarques :

- Newton est profondément croyant. Dans son œuvre, il se réfère constamment à Dieu. Pour lui, comme pour certains alchimistes, étudier la matière offre le moyen de connaître Dieu dans ses œuvres. Cet exercice solitaire de la connaissance de Dieu, et donc de la religion, explique d'ailleurs la méfiance constante de l'Église vis-à-vis de l'alchimie, en vertu du vieil adage : "Hors de l'Église, point de salut".
- A l'occasion de ses recherches, il s'interroge pour savoir si sa loi de l'attraction universelle ne pourrait pas expliquer l'ensemble des phénomènes naturels, y compris ceux relevant de l'alchimie et de la chimie. C'est ainsi que l'attraction mutuelle des particules sera au cœur de sa question 31 dans l'*Optique*⁷⁹.

Finalement, Newton aura une influence déterminante sur l'évolution des théories chimiques, non à cause de ses travaux alchimiques, assez vite oubliés, mais grâce à sa théorie de l'attraction universelle qui va inspirer toute une cohorte de chimistes, opposés aux conceptions mécanistes de Descartes et de ses zéloteurs (au premier rang desquels Nicolas Lémery).

⁷⁸ Ce nom semble lui avoir été attribué car il permet de débarrasser l'or (roi des métaux) de ses impuretés

⁷⁹ Par exemple : « La déliquescence du sel de tartre n'est-elle pas produite par une attraction entre les particules salines et les vapeurs aqueuses de l'atmosphère ? » Autre exemple : « Comme la gravité fait que la mer se répand tout autour des parties les plus denses du globe de la Terre, de même l'attraction peut faire que les acides aqueux se regardent autour des parties terreuses les plus compactes, pour composer des sels » Enfin, plus curieux : « La saveur acide des acides ne provient-elle pas d'une forte attraction qui fait que les parties salines pénètrent et crispent la substance de la liqueur ? » On croirait entendre Lémery.

3 – LA DETTE DES CHIMISTES ENVERS NEWTON

Les sciences d'une époque sont toujours fonction des usages des autres, et l'on ne peut parvenir à connaître les raisons du développement d'une d'entre elles si l'on prétend l'examiner indépendamment des autres.

Hélène Metzger

Lorsque paraît le système philosophique de Newton, la théorie de la constitution de la matière s'est dégagée, grâce à Descartes, des considérations plus ou moins mystiques qui l'enveloppaient à l'origine, pour rejoindre le domaine rationnel (voir *La gloire du grand Lémery*, chapitre 1). Rappelons que pour Descartes l'étendue, et donc le volume, définit la quantité de matière, cette dernière étant constituée de trois sortes de particules, la matière irrégulière, la matière globuleuse et la matière subtile. Le vide n'existe pas.

Pour Newton, les faits observés en physiques ne font que rendre compte de phénomènes d'attraction réciproque. La matière se définit non seulement par son volume, mais aussi par sa densité, ce qui revient à dire pratiquement par sa masse. Le vide peut et doit exister.

Les champions de l'un et l'autre camp s'étant largement divisés et même, on peut le dire, copieusement engueulés, l'impression en est restée que les deux théories représentent deux conceptions opposées et irréductibles. Or, fondamentalement, du moins en ce qui concerne la chimie, rien n'est plus faux, car l'une et l'autre font de la matière un milieu discontinu constitué de particules :

- Explicitement pour Descartes avec ses "grains" de matières irrégulière, globulaire et subtile.
- Implicitement pour Newton, sinon son phénomène d'attraction n'a plus aucun sens.

Une telle conjonction, qui ne laissait aucune place à une proposition contraire, ouvrira cent ans plus tard un véritable boulevard à la théorie atomique. En fait ce qui sépare profondément les deux philosophes c'est que l'un (Descartes) s'appuie sur la raison pure et l'autre (Newton) sur l'expérience.

Rapidement, le système de Descartes dut répondre à une contradiction : si le vide n'existe pas et si toute la matière a la même origine (celle des fameux petits cubes), pourquoi tous les corps n'ont-ils pas la même densité (notre masse volumique) ? Il fallut inventer une nouvelle matière, supposée impondérable, capable de remplir plus ou moins les interstices. Un vide matériel en quelque sorte, fable dure à avaler même (et peut-être surtout) pour un cartésien de stricte obédience.

Toutefois, le vent de la critique n'épargna pas non plus Newton. Mathématiquement, la loi "classique" de l'attraction ne pouvait rendre compte de la résistance de certains matériaux (une barre de fer par exemple). Là encore il fallut mettre l'imagination à contribution et inventer des attractions inter-particulaires obéissant à de nouvelles lois, par exemple :

$$m.m'.d^n \quad \text{avec } n > 2$$

Effort encore insuffisant : la réaction chimique n'est pas une propriété universelle s'exerçant indifféremment entre tous les corps, mais bien une propriété spécifique entre des corps strictement déterminés. Newton en a été lui-même parfaitement conscient. Par exemple, dans sa question 31 de l'*Optique* (1704), après avoir observé qu'un métal pouvait parfois déplacer un autre métal d'un nitrate en solution, il conclut : « Tout cela ne prouve-t-il pas que les particules acides

de l'eau forte sont attirées plus fortement par la calamine (*silicate de zinc*) que par le fer, plus fortement par le fer que par le cuivre, plus fortement par le cuivre que par l'argent et plus fortement par le fer, le cuivre, l'étain et le plomb que par le mercure ? » Une attraction "à la carte" si l'on veut, mais certainement pas universelle. Et comment expliquer ces préférences ? Sympathie ? Amitié ? Hélène Metzger écrira : « On a souvent reproché à Newton d'avoir fait rentrer dans la théorie chimique quelques-unes de ces qualités occultes dont les Anciens avaient abusé, que les modernes avaient bannies de la physique et que les cartésiens, enfin, ne regardaient qu'avec horreur. »

En fait, la quête infructueuse de Newton en vue de réduire la chimie à un phénomène d'attraction prouve seulement qu'il n'existe pas de réponse simple et immédiate à un problème compliqué. Mais elle ne remet pas en cause son apport déterminant sur le plan méthodologique, conséquence de son étude du mouvement des astres...et de la pomme. Sa célèbre formule ($F = m.m'.d^2$) repose sur les faits et restera valable aussi longtemps que les faits seront les faits ; et Dieu sait s'ils sont têtus ! Peu importe qu'elle ne comporte aucune explication rationnelle quant à la nature de l'attraction, ni même qu'elle représente un véritable défi au bon sens (comme certains cartésiens n'étaient pas loin de le croire). *"L'accord avec l'expérience est, pour une théorie physique, l'unique critérium de vérité."*

Bientôt, fort de son exemple, le chimiste se permettra lui aussi toutes les audaces, y compris de s'écarter délibérément des règles de la tradition et du "bon sens" en ne croyant que les faits. Et comme lui, ou à peu près, il répondra aux cartésiens : « Je n'explique pas, je constate ; et en plus, je prévois. »

POUR TERMINER sur un sujet moins austère, revenons un instant sur la transmutation des métaux. Aujourd'hui, même parmi les illuminés, cette activité ne fait guère recette. On lui préfère le moteur à eau ou même, plus récemment, la fusion froide. Il est vrai aussi que la définition chimique de l'or ne présente plus aucune référence à ses propriétés : il s'agit de l'élément de numéro atomique 79. Définition peu poétique mais imparable. Tant que ce sont les chimistes qui le disent, ce n'est peut-être pas très grave. Cependant les gouvernements qui, pour donner du poids à leurs textes sacro-saints, se nourrissent eux aussi de rudes certitudes, leur ont embolté le pas.

En conséquence, les "faiseurs d'or" qui tenteraient d'écouler leur production s'exposeraient d'abord aux foudres de la Répression des Fraudes, puis aux rigueurs de la prison. Façon moins conviviale, mais certainement plus radicale, pour leur enseigner la chimie, que les cours de la Faculté des Sciences.

GUYTON DE MORVEAU CHIMIE ET RÉVOLUTION



C'est plutôt comme promoteur de la science que comme auteur de recherches chimiques exécutées dans le laboratoire que le nom de Guyton de Morveau est inscrit d'une manière distinguée dans les archives de la science.

Eugène Chevreul

La tourmente révolutionnaire ne fut pas une période de tout repos pour les scientifiques et chacun a en mémoire le sort déplorable qu'elle réserva à Lavoisier. Toutefois l'énormité de l'événement particulier concernant le plus célèbre des chimistes, tend à occulter une donnée plus générale : à condition de se "tenir tranquilles", les chimistes ne furent guère inquiétés et la plupart se cantonnèrent dans un rôle technique prudent, laissant à d'autres les pompes et les dangers d'un engagement trop ostensiblement politique. On pourrait presque dire tous, sauf Guyton de Morveau. Pourquoi lui ? Comme on l'a déjà vu, les chimistes venaient le plus souvent de la médecine. Lavoisier représente un cas plus atypique puisque, initialement, il évoluait dans la finance. Toutefois, Guyton de Morveau (1737 – 1816) représente l'exception : c'est un juriste de formation et de profession.

En 1791, lors des élections à l'Assemblée Législative, il ne peut résister à l'appel de ses premiers amours. Et la machine l'entraîne... Inscrit sur les listes de la noblesse pour les élections à la Constituante, il devient successivement Feuillant, Girondin, Montagnard, au cours de ses mandats successifs à la Législative puis à la Convention. Lorsqu'en 93 il s'aperçoit que son tour est venu d'être broyé, il tente désespérément de stopper toute activité politique et de se faire oublier dans des missions purement techniques au profit du Comité de Salut Public. Il est déjà presque trop tard. Le coup de gong de Thermidor le sauve in extremis. Certes, il a réussi à conserver sa tête, mais sans panache. On ne l'y reprendra plus. La chimie récupère l'un des siens, et pour toujours.

On lui a souvent reproché d'avoir été le jouet des événements et même de son opportunisme. Cela semble un peu corroboré par l'évolution de son patronyme :

- en 1737 il naît Guyton (comme papa)
- en 1768 il s'anoblit en Guyton de Morveau
- en 1791 il opte pour un prudent Guyton-Morveau
- en 1811 il devient le baron Guyton de Morveau

Pour simplifier, nous l'appellerons par le nom qu'il a laissé dans l'Histoire : Guyton de Morveau.

1 – SA RENCONTRE AVEC LA CHIMIE

La vocation, c'est d'avoir pour métier sa passion.
Stendhal

En dépit de son nom à rallonge, Louis Bernard Guyton de Morveau (1737 – 1816) est issu d'une famille roturière, plus précisément d'une petite bourgeoisie de robins. Son père, Antoine Guyton, est avocat et caresse, pour son fils, le rêve de lui acheter une charge afin de le pousser plus avant dans la hiérarchie sociale. On ne disait pas d'ailleurs "acheter une charge", ce qui aurait fait vulgaire, mais "s'asseoir sur les fleurs de lys", expression infiniment plus imagée et moins mercantile. Dans cet espoir, à sa sortie du collège en 1753, le jeune Louis Bernard entame ses études de droit et, dès 1756 (il a 19 ans) est admis au barreau de Dijon.

En 1762, l'occasion tant attendue par Antoine Guyton se présente : celle d'acheter à son fils, pour 34 000 livres (une misère, paraît-il, à l'époque) une charge d'Avocat Général du Roi, près le Parlement de Dijon. Il la conservera 20 ans.

Pratiquement, c'est la création d'une Académie à Dijon qui va propulser Guyton de Morveau dans le monde scientifique. La revendication du Parlement de Dijon de voir s'installer une Université dans sa ville remonte au 17^{ème} siècle. Toutefois, cette création a un coût devant lequel le pouvoir royal renâcle. La Régence va débloquer la situation. Louis XV, bien que mineur, joue alors un rôle très favorable à l'enseignement, habilement "motivé" par ses précepteurs qui prêchent pour leur paroisse⁸⁰. En 1722 Dijon obtient une Université, mais seulement de Droit, ce qui chagrine un peu les gens du Parlement qui ambitionnaient aussi l'enseignement des Lettres.

⁸⁰ Bien qu'encore mineur, Louis XV fit en sorte que l'enseignement supérieur fût entièrement gratuit. Charles Rolin, ancien Recteur de l'Université de Paris l'en remercie en ces termes dans la préface d'un de ses ouvrages : « Ce n'était pas sans quelque sentiment de honte que nous glorifions d'être par état Professeurs et maîtres de littérature, d'éloquence, de philosophie, c'est-à-dire des Arts les plus nobles et les plus libéraux, nous nous voyions, presque semblables à des mercenaires, forcés de mettre à prix les services d'un ordre si relevé. Nous étions affligés d'avoir à exiger de nos disciples une autre récompense que celle de la reconnaissance et du bon cœur, pour un travail qui ne doit pas être perdu, mais qu'il ne convient pas de vendre. Enfin la bonté et la libéralité du Roi nous ont délivrés de cette servitude également pénible et indécente. »

Quelques années plus tard, ils trouvent néanmoins un lot de consolation grâce à un généreux mécène, Hector Bernard Pouffier, qui accepte, par testament, de financer la création et le fonctionnement d'une Académie comprenant trois classes : Physique, Morale et Politique.

L'Académie, fondée en 1736, ronronne gentiment jusqu'en 1750 où sonne son heure de gloire. Par un trait de génie, elle couronne le premier ouvrage d'un écrivain quasi inconnu, Jean-Jacques Rousseau, qui soutient hardiment devant elle que le rétablissement des Sciences et des Arts n'a pas contribué à épurer les mœurs, mais bien au contraire à les corrompre. Un tantinet cynique, Rousseau, dès la première page, s'interroge : « Il sera difficile, je le sens, d'approprier ce que j'ai à dire au Tribunal où je comparais. Comment oser blâmer les Sciences devant une des plus savantes Compagnies de l'Europe ? » On peut apprécier au passage le coup de brosse à reluire, tout en observant que l'auteur ne risquait pas grand-chose, le dit Tribunal étant composé pour l'essentiel de médecins, d'avocats et de prêtres.

En 1759, l'Académie de Dijon se voit profondément réformée sous l'influence de Richard de Ruffey⁸¹. La notion de "classe" disparaît, tandis que les Belles Lettres acquièrent en son sein une place prépondérante.

Lors de sa séance du 20 janvier 1764, Guyton de Morveau fait son entrée à l'Académie, pour un motif qui peut paraître assez futile. Il consacrait les loisirs que lui laissait sa charge à trousseur quelques (mauvais) vers. C'est ainsi qu'il écrit contre les jésuites un poème satirique de circonstance : *Le rat iconoclaste ou le jésuite croqué*. Il lui vaut d'être élu à l'unanimité car on juge l'auteur de "cet aimable badinage" inoffensif, en quelque sorte le membre idéal qui, tout en ne gênant personne, tiendra en respect les scientifiques. Calcul désastreux. C'était faire entrer le loup dans la bergerie :

- Son titre de Procureur Général du Roi fait de lui un prétendant potentiel au fauteuil de chancelier de l'Académie (ce qui sera le cas en 1781).
- Dans l'âme, Guyton de Morveau n'est ni poète, ni juriste, mais chimiste.

En effet, au moment même où il entre à l'Académie, il commence à se passionner pour les théories chimiques qu'il étudie principalement dans les ouvrages de Macquer, d'abord dans son *Traité de Chimie théorique et pratique* (1751) puis un peu plus tard dans son fameux *Dictionnaire de Chimie* (1766), la bible de la plupart des chimistes de la fin du 18^{ème} siècle.

En 1768 il lit à l'Académie son premier mémoire scientifique, *Dissertation sur l'action de l'air dans la combustion des corps*, au titre prometteur mais au contenu décevant. En effet, dans cet article, il réfute entièrement l'idée que l'air puisse jouer un rôle chimique quelconque au cours des combustions, son action se limitant d'après lui à un aspect purement mécanique. Au total, il ne fait que répéter ce que dit Macquer (*la combustion est le dégagement du principe de combustibilité*), lequel répète ce que disait Stahl. Bref, son coup d'essai n'est pas un coup de maître.

2 – UN CHIMISTE ÉCLECTIQUE

La gloire et la curiosité sont les deux fléaux de notre âme. Cette-ci nous conduit à mettre le nez partout, et celle-là nous défend de rester irrésolu et indécis.

Michel de Montaigne

Après le décès de son père en 1768, Louis Bernard Guyton accole à son nom celui d'une propriété familiale (Morveau) mais surtout investit une partie de son héritage dans la création d'un

⁸¹ Il reste surtout connu dans l'Histoire à cause des frasques de sa fille Sophie avec Mirabeau.

laboratoire de chimie à Dijon. De purement théorique et livresque, son activité de chimiste peut dès lors évoluer vers des domaines plus expérimentaux et plus pratiques.

Il est secondé dans ses travaux par une collaboratrice extrêmement intelligente, compétente et dévouée, Madame Claudine Picardet. Les manipulations qu'ils effectuent ensemble débordent parfois un peu du cadre rigoureusement scientifique. Comme aurait pu l'écrire le poète réunionnais Évariste Pamy³² :

*"De courts plaisirs parmi de longues peines
Ne semblaient pas à leurs yeux des forçats"*

Quoi qu'il en soit, Guyton de Morveau lui restera fidèle jusqu'à la mort, et l'épousera lorsqu'elle deviendra (enfin) veuve en 1797, à l'âge de 60 ans.³³

Dans ses études chimiques qu'il poursuit pratiquement sans discontinuer de 1768 à 1791, il fait preuve d'une rare curiosité, se jetant sur tous les sujets qui lui tombent sous la main, soit pour entreprendre de nouvelles recherches, soit pour approfondir ses connaissances. Lorsqu'il lui deviendra impossible de concilier son activité de chimiste avec les contraintes de sa charge de Procureur Général, il sacrifiera cette dernière sans état d'âme.

Afin d'introduire un peu d'ordre dans le foisonnement de ses travaux, il n'est pas inutile de distinguer d'une part ses réalisations pratiques ou industrielles et, d'autre part, ses contributions sur le plan de la doctrine.

SUR LE PLAN PRATIQUE

► En octobre 1769, il effectue une expertise concernant la qualité et la composition du charbon extrait des mines de Montcenis, près du Creusot³⁴.

► A la suite de cette mission, durant les années 1770 – 1775, sa notoriété ne cesse de croître et de s'étendre au-delà de la ville de Dijon. Ses travaux relatifs à la métallurgie, et plus particulièrement à la réduction des minerais de fer par le charbon de terre "calciné", attirent l'attention de Buffon qui possédait des forges à Montbard, au point que le grand naturaliste l'invite, en 1772, à collaborer à la composition de son *Histoire des Minéraux*. Lavoisier lui-même commence à entendre parler de Guyton de Morveau vers 1775.

► En 1773, alors qu'il est depuis un an vice-chancelier de l'Académie de Dijon, il réalise sa découverte pratique de loin la plus remarquable : celle des propriétés désinfectantes de l'acide muriatique (et plus tard du chlore).

Au 18^{ème} siècle, il était encore fréquent, pour les notables (et moyennant finances), de se faire enterrer à l'intérieur même des églises, ce qui n'allait pas sans des inconvénients bien compréhensibles, sur le plan de l'hygiène, pour des locaux mal ventilés et recevant du public. Au cours de l'été 1773, l'église Saint Étienne de Dijon est envahie d'une telle puanteur que les fidèles en tombent malades. A cette époque, les maladies infectieuses étaient attribuées à l'existence de "miasmes", généralement confondus avec les mauvaises odeurs, à telle enseigne qu'en détruisant celles-ci on pensait supprimer la cause de l'infection. Ainsi, les médecins appelés auprès des

³² La Guerre des Dieux (chant second)

³³ Il en a eu deux héritiers qu'il présentait toujours pudiquement comme ses neveux.

³⁴ A cette époque l'exploitation du charbon se faisait souvent de façon très artisanale, on appelait cela "jardiner le charbon".

malades respiraient-ils à travers un tampon imprégné de vinaigre et, pour la plupart des gens, se parfumer revenait pratiquement à se laver.

Concernant la diffusion des miasmes, Guyton de Morveau possède sa propre théorie : il pense que ceux-ci sont entraînés hors des cadavres par des émanations d'alcali volatil (NH_3) et que détruire l'ammoniac conduit à faire disparaître les miasmes. D'où l'idée d'utiliser à cet effet un acide gazeux et fort, tel l'acide muriatique³⁵, généré par l'action du vitriol sur le sel marin, selon la réaction découverte par Glauber :



Certes, sa théorie est fautive, mais les résultats ne le déçoivent pas : non seulement les miasmes sont vaincus mais également beaucoup de parasites. Ainsi, jusqu'à la fin du Premier Empire, les "fumigations guytoniennes" (d'abord à base d'acide chlorhydrique gazeux, puis de chlore) vont rendre d'immenses services sur le plan de la santé publique, notamment pour la désinfection des salles des hôpitaux, des cellules des prisons et de leur mobilier. À ce titre, il est certain que Guyton de Morveau a sauvé des dizaines de milliers de vies.

► En 1775 il met en évidence le caractère acide du gaz carbonique, que l'on appelait alors "air fixe" et réalise son dosage par une méthode volumétrique inédite, basée sur sa réaction avec l'eau de chaux :



Il s'agit d'un travail original, particulièrement riche de conséquences, car il se situe à la source de l'ensemble des analyses volumétriques.

► Toujours passionné par les problèmes d'hygiène, Guyton de Morveau propose, en 1783, de remplacer dans les peintures la céruse (composé toxique à base de plomb) par du blanc de zinc, notre ZnO , pratiquement inoffensif. De plus la céruse noircit avec le temps, ce qu'il interprète par une lente absorption du phlogistique de l'air, alors que le blanc de zinc ne présente pas cet inconvénient.

En fait, sa proposition ne connaîtra aucun écho immédiat. Il faudra attendre les années 1820 et les premiers développements significatifs du gaz d'éclairage pour que le blanc de zinc acquière une relative faveur auprès des fabricants de peinture.

► Au 18^{ème} siècle, l'armée, et plus précisément ses salpêtriers, dans le but de se procurer l'indispensable salpêtre, procédaient à des recherches dans les locaux des particuliers pour faire main basse sur le précieux produit. Ces "visites domiciliaires" donnèrent lieu à tant d'abus et à tant de protestations qu'elles furent finalement supprimées en 1778³⁶. Il fallut recourir à des salpêtres artificielles, en procédant à la nitrification de produits organiques souvent peu ragoûtants (urine en particulier) et Guyton de Morveau contribua à la mise au point du procédé ainsi qu'à l'exploitation d'une unité de production aux portes de Dijon, dont la population lui fournissait une abondante matière première.

SUR LE PLAN DE LA DOCTRINE

Bien que simple autodidacte, Guyton de Morveau, en 1776, se sentait assez sûr de lui pour dispenser régulièrement un cours de chimie qu'il assurera chaque année jusqu'en 1787. Comme tout

³⁵ Étymologiquement, de latin *maris* = saumâtre, car extrait du sel marin. Aujourd'hui, acide chlorhydrique.

³⁶ Elles reprendront de plus belle en 1793.

grand professeur qui tient à élargir son auditoire, il fait éditer en 1777 ses *Eléments de Chimie* qui connurent un profond retentissement non seulement en France mais aussi en Allemagne et en Espagne. Grâce à leur auteur, partout en Europe, on évoque avec respect "ces messieurs de Dijon" lorsqu'on parle des travaux de l'Académie bourguignonne. En raison de ce succès il est appelé à partir de 1781 à collaborer à une refonte de l'Encyclopédie, dite Encyclopédie Méthodique.

Toutefois sa contribution la plus glorieuse et la plus utile sur le plan conceptuel consiste à jeter les bases d'une **nomenclature** radicalement moderne. Guyton de Morveau est le premier à comprendre qu'un vocabulaire imprécis, parfois contradictoire, pour désigner les corps chimiques, constitue un frein au développement de la science et que loin d'être une simple convention la nomenclature revêt une importance essentielle pour le progrès de la chimie. A cet égard il a le souci de s'appuyer sur des principes cohérents et rationnels qui demeurent encore très largement valables aujourd'hui :

- Chaque corps doit avoir un nom et un seul en évitant les circonlocutions et autres tarabiscotages du genre "sel d'yeux d'écrevisses" (notre acétate de calcium) ou "laine des philosophes" (notre oxyde de zinc).
- Le nom doit évoquer la composition. Par exemple : acétate de plomb et non "sucre de saturne"; muriate d'argent et non "lune comée".
- Tant que l'on ignore la composition d'un corps, il faut lui réserver un nom simple, fut-il provisoire, mais ne prêtant à aucune équivoque.
- S'inspirer, pour former les noms, des racines grecques et latines (afin de ne vexer personne). Donc, plus de chaux lourde ou terre de spath, mais *barote* (puis *baryte*), de la racine *bara* signifiant lourd.

Lavoisier est totalement séduit par la clarté de ces principes dans lesquels il voit une méthode rigoureuse pour nommer les corps. En 1787 avec Guyton de Morveau, Berthollet, et Fourcroy (tous trois fraîchement convertis à sa doctrine) il fonde une nouvelle nomenclature, basée pour l'essentiel sur le travail du chimiste dijonnais, comportant des termes encore ignorés de tous les dictionnaires, tels qu'*oxygène*⁸⁷, *hydrogène* ou *azote*.

Le 18 avril 1787 il présente à l'Académie des Sciences son *Mémoire sur la nécessité de réformer et de perfectionner la nomenclature chimique*. L'accueil qui lui est réservé évolue entre condescendance et fraîcheur. Les stahliens, au premier rang desquels Lamétherie, jugent ses propositions inutiles, incompréhensibles et barbares. Cela se comprend. Lavoisier n'arrive pas avec un glossaire sous le bras. La méthode qu'il présente et qu'il défend, loin d'être "neutre", plonge ses racines dans sa nouvelle doctrine chimique et milite en sa faveur. En définitive, c'est le succès des thèses de Lavoisier qui déterminera celui de sa nomenclature.

3 – L'ABANDON DOULOUREUX DU PHLOGISTIQUE

J'avoue que je n'ai pas vu sans peine ces phénomènes se réaliser sous mes yeux, tant que je n'ai pu les envisager que sous un aspect qui menaçait d'une ruine prochaine la plus belle partie de nos connaissances.

Louis Bernard Guyton de Morveau

⁸⁷ Oxygène est un nom chimique étymologiquement faux. Il signifie "générateur d'acide" car Lavoisier croyait, à tort, que tous les acides contenaient de l'oxygène.

Il a déjà été signalé que le premier article scientifique de Guyton de Morveau, en 1768, constitue en fait un plaidoyer en faveur du phlogistique.

La critique la plus sérieuse dirigée contre la théorie de Stahl consistait à faire remarquer que lorsqu'on calcine un métal, opération par laquelle il est supposé perdre du phlogistique, en fait il augmente de poids (voir *Les jours flamboyants du phlogistique*). Guyton de Morveau, parfaitement au courant de cette contradiction qu'il croit n'être qu'apparente, va tenter d'apporter sa contribution à la solution du problème.

Déjà Jean-Pierre Chardenon (1714 – 1769), lui aussi un dijonnais, avait essayé d'expliquer que la pesanteur ne s'exerce pas de la même façon sur le phlogistique que sur les autres corps et que, somme toute, celui-ci pouvait bien présenter une pesanteur négative. Toutefois cette hypothèse, pour le moins hardie, ne satisfait pas son successeur qui voudrait bien s'appuyer sur des phénomènes mieux connus et surtout mieux reconnus, comme par exemple la poussée d'Archimède. Dans un article au titre sans équivoque : *Dissertation sur le phlogistique considéré comme corps grave*, publié en décembre 1770, il propose l'expérience suivante :

Considérons 2 morceaux de plomb de même poids. Plaçons-les, chacun dans l'un des deux plateaux (A et B) d'une balance. C'est l'équilibre. Attachons maintenant au plateau A un bouchon de liège (censé représenter le phlogistique) : le plateau A s'abaisse. Mais si nous plongeons l'ensemble du système dans l'eau, alors c'est le plateau B qui s'abaisse. Et Guyton de Morveau de conclure, triomphal : « Voilà donc une addition de matière qui produit une diminution du poids dans l'eau. »

Voire. D'abord il vaudrait mieux raisonner en masse qu'en poids. Quant au protocole expérimental lui-même, il convient de noter que la poussée d'Archimède est proportionnelle au volume du fluide déplacé. Une démonstration rigoureuse, "toutes choses égales par ailleurs", vaudrait que l'on opère à volume constant (plomb + bouchon). La méprise de Guyton de Morveau illustre parfaitement les écueils d'une formation trop exclusivement autodidacte. Certes, ses connaissances en chimie sont solides, mais ses compétences en physique expérimentale nous apparaissent aussi légères que son phlogistique.

Il va assurer pendant encore 17 ans ce rôle de l'avocat de la mauvaise cause. Toutefois, ne lui jetons pas trop vite la pierre. Il n'est qu'un, parmi beaucoup d'autres, à vouloir sauver coûte que coûte le phlogistique, avec des mobiles trop naturels pour qu'on s'en étonne.

Vers 1775, pour la première fois de leur histoire, les chimistes se trouvent à peu près d'accord sur les fondements généraux de leur science. Et ceci grâce à la "sublime théorie" de Stahl, cette messagère de paix, qui était parvenue à fournir une explication enfin consensuelle, cohérente et rassurante concernant les phénomènes les plus conflictuels que la chimie ait jamais enfantés : les combustions et les calcinations.

Or voici, par le caprice d'un seul homme, cette merveilleuse doctrine bousculée cul par-dessus tête, et la communauté des chimistes replongée dans des querelles byzantines comme elle n'en avait pas connu depuis quarante ans. Bonjour le progrès.

De surcroît, à cette époque, très peu de chimistes sont de véritables chercheurs car il faut disposer d'un laboratoire, ce qui est hors de prix ; Lavoisier lui-même engloutira dans son labo le plus clair des revenus de sa ferme générale. La majorité d'entre eux sont des enseignants, qui ont appris péniblement dans les livres des connaissances qu'ils croyaient à jamais modernes, et qu'une reconversion épouvante. Pour ne citer que Dijon, le maître Masuyer, incorrigible stahléen, fut proprement remercié par l'Académie après la conversion de Guyton de Morveau.

Dans la résistance (très réelle) aux idées nouvelles, il serait donc vain d'incriminer toujours l'aveuglement et la routine, alors qu'il s'agit bien souvent de la terreur du pauvre bougre qui voit disparaître son pain.

A cet égard il n'est pas indifférent de signaler que les premiers à rejoindre Lavoisier, dès 1777, furent des mathématiciens (Laplace et Monge). Le premier chimiste à les imiter sera Pierre Bayen (1725 – 1798).

En se ralliant en 1785, Berthollet, considéré, après la mort de Macquer en 1784, comme l'un des plus grands chimistes de son temps, apporte un soutien de poids à Lavoisier. Par ailleurs, durant l'année 1787, Guyton de Morveau quitte sa ville natale pour séjourner huit mois à Paris et en profite pour faire de fréquentes visites à Lavoisier, participant même à ses expériences. Lui aussi est conquis.

Cette même année la "contagion" passe la Manche et c'est Thomas Beddoes (1760 – 1808), professeur à Oxford, qui se voit touché par la grâce, suivi en 1790 par Joseph Black (1728 – 1799).

Richard Kirwan (1733 – 1812) représente le cas le plus exemplaire par son ardeur et son talent à défendre le phlogistique qu'il croit même pouvoir mettre en évidence à partir de l'air combustible (notre hydrogène). Pour diffuser et soutenir ses idées, il publie en 1784 un *Essai sur le phlogistique* avec lequel il espère apposer un point final à la controverse.

Le plaidoyer de Kirwan ne laisse pas Lavoisier insensible. En 1788, il en assure la traduction, épaulé de presque tous ses supporters (Foursroy, Berthollet, Monge, Laplace, et Guyton de Morveau). Étrange traduction. L'ensemble des notes, qui sont autant de réfutations, y tient plus de place que le texte original lui-même.

Il convient de rendre hommage au *fair-play* de Kirwan. En 1791 il écrit une longue lettre à Berthollet dans laquelle on peut lire : « Enfin je mets bas les armes et j'abandonne le phlogistique. » Cette défection est une catastrophe pour les partisans de la "sublime théorie" de Stahl. La suite n'est plus qu'une application de la théorie des dominos. Cependant, ni Joseph Priestley (mort en 1804), ni Henry Cavendish (mort en 1810) ne viendront jamais à résipiscence.

Et s'il n'en reste qu'un ? Le saédois Retzus (mort en 1821) sera celui-là.

4 – DES DERNIERS JOURS DE LAVOISIER A CEUX DE GUYTON DE MORVEAU

Nulle race n'est plus dangereuse pour la liberté, plus ennemie de l'égalité, que celle des aristocrates de l'intelligence, dont les réputations isolées exercent une influence partielle, dangereuse et contraire à l'unité qui doit tout régir.

Maximilien de Robespierre

Lorsque débattent les événements révolutionnaires, Guyton de Morveau a 52 ans. Pendant quatre ans, de 1790 à 1794, il va pratiquement suspendre ses activités scientifiques pour se lancer dans une carrière politique aussi fertile en événements que celle qu'il vient d'accomplir en chimie³¹.

En 1790 il est élu par ses concitoyens dijonnais *Procureur Général-Syndic*. Son rôle consiste à "parler au nom de la loi et à en prescrire l'obéissance". De fait, son pouvoir se trouve vite très limité et même vigoureusement contesté par des "patriotes" toujours plus déterminés et prêts à en découdre. On observe ici la principale contrainte que subira Guyton de Morveau tout au long de cette période : constamment débordé sur sa gauche, il devra, pour se recentrer, évoluer vers les partis les plus extrêmes (la Montagne sous la Convention). Il sera même un moment président du Comité de Salut Public.

³¹ Les lecteurs intéressés par la partie politique de son œuvre peuvent consulter l'ouvrage de Georges Bouchard *Guyton-Morveau, chimiste et conventionnel*.

Lors de la Restauration, cette "glissade" fut d'autant plus vertement reprochée à l'ancien Procureur Général du roi qu'elle le conduisit à adopter une rigueur sans mance envers Louis XVI. Non seulement il vota pour la mort, mais encore contre le recours au peuple et contre le sursis à exécution. Interrogeons-nous cependant : quel était son degré réel de liberté ? Alors qu'aujourd'hui une séance à la Chambre peut être suspendue pour un innocent "cours de chant", les députés de 93 durent se prononcer dans une atmosphère de pogrom, tandis que vociférations et menaces pleuvaient des tribunes, envahies par les assassins de septembre.

Son attitude vis-à-vis de Lavoisier est beaucoup plus ambiguë, pour ne pas dire condamnable. Une fois la tourmente passée, il s'est défendu assez misérablement, s'emprêtant dans les événements et dans les dates.

Au début Lavoisier n'est nullement menacé et lui-même se considère comme un constitutionnel. Il travaille au sein de la Commission des Poids et Mesures, à la satisfaction générale, jusqu'au jour où le Comité de Salut Public, ayant sans doute atteint l'étage le plus bas de son intelligence, s'avise d'épurer ladite Commission en ne conservant que les bons savants. Mais qu'est-ce qu'un bon savant ? Réponse : « Un bon savant doit faire preuve de vertus républicaines et de haine pour les rois. » Conséquemment de bêtise. Sont ainsi chassés (excusez du peu) : Borda, Lavoisier, Laplace, Coulomb, et Delambre.

A la lecture de tels noms, toute personne de bon sens n'hésiterait pas une seconde à préférer l'impure célébrité des déchu à la pure médiocrité de la plupart des soi-disant défenseurs des vertus républicaines.

Lorsque Lavoisier est arrêté le 28 novembre 1793, son destin apparaît comme scellé. Pourtant deux occasions se sont présentées qui auraient pu (conditionnel très appuyé) le sauver :

► Le 9 avril 1793, donc avant la chute de la Gironde, Guyton de Morveau, alors président du Comité de Salut Public, fait créer une commission spécialement composée de physiciens et de chimistes qui se révélera en fait une véritable "planque". Il y fait entrer Berthollet, Fourcroy et Chaptal, ce dernier déjà très menacé. Mais pas Lavoisier ; pire, le 8 janvier 1794, il effectue chez son ami, alors sous les verrous, une perquisition ignominieuse, accompagné de Fourcroy, Berthollet et Vandermonde.

► Parmi les plus acharnés à la perte de Lavoisier (accusé, entre autres, de fraude sur le tabac) figurait un certain Antoine Dupin, ancien contrôleur des Fermes. Il laissa entendre qu'il ne repousserait pas une démarche personnelle de la femme du grand chimiste. Madame Lavoisier étant encore jeune et jolie, les motifs profonds de cette mansuétude alimentèrent bien des fantasmes. Quoi qu'il en soit, l'entrevue s'est très mal déroulée. Avec une imprudence coupable, la jeune femme, qui plaçait non seulement pour la tête de son mari mais encore pour celle de son père, ne put s'empêcher de dire à Dupin tout le bien qu'elle pensait de lui. Le mot "scélérat" aurait même été prononcé. N'est pas diplomate qui veut.

Il convient aussi de considérer que la tragédie de Lavoisier n'est ni particulière à sa personne (on pense à André Chénier) ni surtout à son époque. Dans les périodes troublées, alors que la justice (ou prétendue telle) s'exerce au milieu des cris de haine et du déchaînement des passions, la seule plaidoirie utile et salutaire, à condition qu'elle soit prononcée à temps, tient en trois mots : foutre le camp.

On ne saurait terminer cette évocation de l'assassinat légal du plus grand des chimistes sans rendre hommage à ceux qui ont sauvé l'honneur de la science, en particulier : Borda, Baumé et Haüy. Ils n'ont pas hésité à le défendre, parfois au péril de leurs vies, lui faisant même parvenir dans sa prison des attestations écrites témoignant de sa valeur, de son intégrité et de son innocence. Pour les autres, on pense à ce mot de Chateaubriand : «Il y a des temps où l'on ne doit dépenser le mépris qu'avec économie à cause du grand nombre de nécessiteux.»

A partir de décembre 1793, Gayton de Morveau commence à redouter, non sans raison, que son nom ne figure bientôt sur les listes noires de Robespierre. Depuis déjà un moment il n'intervient plus à la Convention que sur des sujets aussi politiquement engagés qu'une machine à battre le grain, l'abjuration d'un vicaire épiscopal, la désinfection des hôpitaux ou l'aérostation. Maintenant il cherche à se faire tout petit et si possible à s'éloigner.

L'année de Sambre et Meuse, ainsi que la compétence qu'il a toujours revendiquée en matière d'aérostation lui donnent l'occasion de prendre un peu de champ, en participant notamment à la bataille de Fleurus (26 juin 1794) grâce à son ballon captif "*L'Entrepreneur*" qui permit une observation assez précise des mouvements de l'ennemi.

Enfin, le 9 Thermidor (27 juillet 1794 style esclave), il peut pousser un ouf à faire tourner tous les moulins à vent de Hollande.

Dès le début de 1795 il se réfugie dans son nouveau laboratoire de chimie, qu'il installe à Paris rue Ponceuse, et entame la seconde et dernière partie de sa carrière scientifique qui sera, et de loin, beaucoup moins fructueuse que la première. Il a 57 ans et paraît déjà un vieillard. Ses contributions expérimentales ne seront plus que mineures, certaines même sans intérêt. En revanche il reprend un rôle éminent comme représentant et enseignant de la chimie française.

Par exemple, sur le plan pratique, il contribue à établir (ou à confirmer) que le diamant est constitué de carbone pur. Mais il avance aussi des thèses à faire dresser les cheveux sur la tête, soutenant que la potasse est de la chaux hydrogénée ou que dans les corps des animaux, la potasse se transforme en soude, laquelle est formée de magnésie et d'hydrogène. Heureusement, des amis charitables le stoppent dans ses divagations.

A la rentrée de septembre 1795, il commence ses cours de chimie à l'école des Travaux Publics (la future école Polytechnique) et les poursuivra jusqu'en 1812. Il ne semble pas certain que ces amphithéâtres aient laissé à tous ses élèves un souvenir impérissable. L'un d'entre eux, Jean Rieu, notera dans ses mémoires de potache : «Ce n'était guère qu'une nomenclature aride de petits cristaux qu'il nommait d'une voix faible et à peine perceptible, et qu'il était censé montrer à un auditoire trop éloigné pour en démêler même la couleur. Ajoutons à cela que ce cours ne donnant lieu ni à interrogation ni à examen, on le regardait comme une heure de délassement où il était permis de dormir. » De toute façon, Rieu n'est pas un tendre puisqu'un peu plus loin il considère Fourcroy, non comme un vrai savant, mais comme un charlatan, appréciation pour le moins abusive.

Lors de la création de l'Institut, le 25 octobre 1795, il intègre la section chimie avec Berthollet. Viendront ensuite Bayen et Fourcroy. La première séance a lieu au Louvre, dans la même salle qui accueillit Nicolas Lémery en 1699. Pour la petite histoire ils côtoieront en 1797 un nouveau collègue, Napoléon Bonaparte (section mécanique).

En 1798, le directeur de l'Ecole Polytechnique, Gaspard Monge, accompagne Bonaparte lors de son expédition d'Egypte. Guyton de Morveau assure l'intérim en faisant preuve d'une remarquable compétence. Pour l'en remercier, il est nommé Administrateur des Monnaies et invente à cette occasion les pièces bimétalliques dites à *chaton* dont l'euro nous a donné l'habitude.

Le dernier grand succès d'édition dont il put se flatter à juste titre fut son *Traité sur les moyens de désinfecter l'air*, en 1802, dans lequel il développe l'art de la désinfection à l'aide du chlore. Vulgarisées par les armées napoléoniennes, les fumigations guytoniennes firent fureur dans toute l'Europe. Afin de rendre à Guyton de Morveau tout le mérite qui lui revient, il convient de rappeler que Berthollet s'est inspiré de ses travaux pour réaliser son eau de Javel qu'il regardait comme une dissolution de chlore dans une liqueur de soude.

C'est le 23 octobre 1811 qu'il parvint au sommet des honneurs en recevant de Napoléon le titre de baron de l'Empire. Il joint à ses armoiries un vase fumigatoire et veille jalousement à bénéficier de tous les avantages que lui procure l'étiquette impériale, "*le document le plus remarquable de la bassesse à laquelle on peut réduire l'espèce humaine*", selon Madame de Staël.

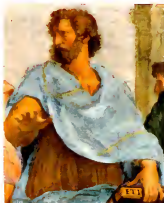
Lors de la première Restauration, il est renvoyé de son poste d'Administrateur des Monnaies, le 13 décembre 1814, et mis à la retraite d'office (il a tout de même 77 ans), sans toutefois perdre ses droits à pension. Pendant les Cent Jours, incorrigible et imperturbable, il récupère sa place le 30 mars 1815, pour mieux s'en faire chasser après Waterloo, exactement le 7 juillet 1815, avec cette fois suppression de sa pension à effet du 23 février 1816⁹⁹. En toute logique, la prochaine étape devant être son bannissement à vie en tant que régicide.

La camarde fut plus rapide que la rancune royaliste. Abandonné de tous ses amis, à l'exception notable de Berthollet, Guyton de Morveau s'éteint le mercredi 2 janvier 1816.



⁹⁹ Louis XVIII fut relativement clément pour les événements antérieurs à son accession au trône. Il fut impitoyable pour les Cent Jours.

LE SOCLE CULTUREL DES DOCTRINES CHIMIQUES



ARISTOTE

Ce ne sont pas les êtres qui existent réellement, mais les idées.
Marcel Proust

Ce qui frappe au premier abord, lorsque l'on examine les doctrines chimiques qui ont été élaborées depuis 2500 ans pour rendre compte des transformations de la matière, c'est leur diversité, pour ne pas dire leur foisonnement. Or, pour l'essentiel, cette diversité n'est pas le fruit de l'imagination plus ou moins débridée des chimistes (ou des alchimistes) qui se sont succédé au cours des siècles, mais davantage le résultat du climat culturel de la société dans laquelle ils vivaient et travaillaient.

Depuis environ 400 ans l'homme occidental vit dans une société que l'on peut qualifier en gros de moderne et réagit, en règle générale, face aux phénomènes naturels, qu'ils soient physiques ou

chimiques, avec une rationalité scientifique "dans laquelle il est tombé quand il était petit". Nés dans une société archaïque, nous réagirions tout autrement.

Aussi, à cet égard, méfions nous des certitudes qui nous paraissent relever du bon sens et qui sont loin d'être des évidences. Par exemple, lorsque nous voyons le soleil se coucher, nous ne paniquons pas à l'idée de le voir disparaître à jamais. Les Mayas précolombiens, oui, et pratiquaient les pires sacrifices humains pour éviter un tel malheur.

En fait nos comportements et nos idées que nous croyons normaux, sains et libres traduisent peut-être davantage l'influence de la culture et des a priori de la société à laquelle nous appartenons que notre propre nature. C'est en ce sens que Sartre prétendait que l'existence précède l'essence et Proust que les idées sont plus réelles que les êtres.

En raison de sa longue histoire, la chimie a été écrite par des hommes sous influences.

1 – LE MIRACLE GREC

*Ne connaissant les corps que par leurs propriétés,
nous ne pouvons les définir que par elles.*

Eugène Chevreul

Nous avons vu (*A l'aube de la chimie*) que c'est en Grèce, au 5^{ème} siècle avant JC, qu'apparaît, grâce à Empédocle, la première théorie de la composition de la matière avec la notion d'éléments, en l'occurrence : la Terre, l'Air, l'Eau et le Feu.

Il est extrêmement intéressant d'observer que c'est pratiquement à la même époque que Parménide annonce son principe de non contradiction, qui sera repris par Aristote, et sur lequel repose en fait tout l'édifice de la science et donc de la chimie⁹⁰. Dans son poème *De la Nature* il traite de cette question, devenue le pont aux ânes de toute la philosophie : "comment distinguer l'être du non-être" ? Le cheminement de sa réflexion le conduit à considérer comme indispensable le principe qui porte son nom, celui de non contradiction : "Un discours ne peut être tenu pour vrai que s'il ne présente aucune contradiction ni avec lui-même, ni avec les faits (le monde)".

A notre époque, une telle proposition semble s'apparenter à un truisme. Du temps de Parménide c'était une révolution. Le monde méditerranéen, dans son ensemble, se composait alors d'une mosaïque de sociétés traditionnelles qui voyaient dans la nature le résultat du "bon plaisir" de forces cachées, se traduisant par une régulation fondée sur des mythes, des a priori, des traditions, des croyances religieuses... Or le principe de Parménide enseigne qu'il n'y a pas d'interventions occultes mais des lois. Mieux, non seulement il est rationnel, mais universel. Il ne se limite pas à "ici et maintenant" et s'étend à "partout et toujours" ; de ce fait il contient en germe les notions de reproductibilité et de déductibilité des phénomènes physiques.

L'influence du principe de non contradiction sur la théorie de la matière d'Empédocle (qui deviendra celle d'Aristote) apparaît assez nettement : si deux objets ont strictement les mêmes qualités (propriétés), il serait assez illogique qu'ils soient différents par leur nature et par leur composition. Empédocle, il est vrai, fait un pas supplémentaire, peut-être hardi, mais non contradictoire, en posant que tous les corps sont composés d'un très petit nombre d'éléments et qu'une composition identique se traduit par des qualités et une nature semblables en tous temps et en tous lieux.

⁹⁰ Cet article n'a pas pour objet d'exposer les théories sur la connaissance scientifique et son évolution. Je recommande à cet égard les conférences passionnantes d'Olivier Clain, professeur de sociologie à l'Université de Laval (Québec), que l'on peut suivre sur Internet (les amphs de France 5) : www.canal-u.education.fr

La théorie des éléments est au cœur du miracle scientifique grec. Il s'agit d'un effort de rationalisation inouï, d'une intuition géniale, d'autant plus remarquables que rien de tel n'existait auparavant, même à l'état d'ébauche. Oser prétendre que les milliards (en fait une infinité) d'objets physiques qui nous entourent, minéraux ou vivants, sont composés de seulement quelques éléments (4 ou 92, à une telle échelle, peu importe) constitue une révolution profonde dans la façon de penser l'univers.

Il convient de noter que la théorie atomiste de Démocrite, formulée seulement quelques décennies après les propositions de Parménide et d'Empédocle, ne fait que conforter celles-ci. En effet, une structure particulière de la matière s'accorde avec la formation des "objets" à partir des éléments.

En fait, il a manqué peu de chose pour que la chimie prenne son essor en Grèce dès le 4^{ème} siècle avant notre ère, mais une chose indispensable : la méthode expérimentale. Or ce n'est pas trop s'avancer que de considérer la chimie comme la plus expérimentale des sciences.

Il serait bien sûr totalement réducteur de laisser entendre que cet effort de rationalisation ne concerne que les théories de la matière. C'est une véritable lame de fond qui déferle en Grèce à cette époque et touche tous les domaines :

- Politique, avec l'apparition de la démocratie et par conséquent d'une cité fondée sur des lois humaines, écrites par les vivants, et non plus sur des coutumes, des mythes ou des superstitions venus du fond des âges.
- Commercial, avec un développement extraordinaire des "signes" monétaires dont la valeur intrinsèque tend à s'estomper devant leur valeur d'échange, laquelle acquiert un caractère théorique, universel, et pour tout dire rationnel.
- Artistique, avec l'emploi pour la décoration de motifs inspirés de la géométrie, de plus en plus élaborés et épurés.
- Et, bien sûr, scientifique, comme nous l'avons vu.

Toutefois il convient de souligner que l'idéal scientifique grec s'exprime à travers des disciplines comme les mathématiques (surtout la géométrie) ou l'astronomie, sciences gouvernées par le principe de non contradiction, issues certes de l'observation, mais affranchies de la méthode expérimentale. Le temps n'est pas encore venu d'interroger la Nature. Pour l'instant on se contente de l'examiner.

2 – LA DÉMARCHE THÉOLOGIQUE DU MOYEN ÂGE

Les faits ne pénètrent pas dans le monde où vivent nos croyances, ils n'ont pas fait naître celles-ci, ils ne les détruisent pas : ils peuvent leur infliger les plus constants démentis sans les affaiblir, et une avalanche de malheurs ou de maladies se succédant sans interruption dans une famille ne la fera pas douter de la bonté de son Dieu ou du talent de son médecin.

Marcel Proust

La chute de l'empire romain s'accompagne d'un abandon progressif des préceptes de la science antique. Parallèlement, une emprise de plus en plus dictatoriale de l'Eglise catholique s'abat sur l'ensemble des aspects de la société médiévale. Sous prétexte de lutte contre le paganisme, c'est

tout l'héritage grec qui se voit attaqué, méprisé, et en définitive largement oublié. Aussi assiste-t-on à un retour en force de l'irrationnel, du magique, du merveilleux.

Dans ces conditions, les mathématiques qui représentaient l'idéal de la science passent au second plan : désormais, c'est la religion qui dicte le devoir et trace le chemin. Inutile donc de se creuser la tête pour savoir à quelles lois obéit la Nature. Elle obéit à Dieu et, par conséquent, la seule question pertinente qui se pose concerne la connaissance de la volonté de Dieu. Toute autre démarche doit non seulement être évitée, mais vigoureusement condamnée et les fautifs punis. Lorsque les doctrinaires s'emparent du pouvoir, on peut commencer à trembler.

La théologie devient dès lors la "discipline" idéale, qui ouvre la porte de la vraie connaissance puisqu'elle éclaire sur le bon vouloir divin. Pour connaître cette volonté on ne saurait s'appuyer que sur les "écritures saintes" (les évangiles en particulier), uniques sources de vérité. Encore faut-il être bien certain de ce que disent réellement ces textes. Aussi des matières telles que la grammaire, la rhétorique, la logique, se voient élevées à la dignité d'arts et prennent une importance prépondérante en tant qu'alliées de la théologie.

Pour se résumer un peu cavalièrement, la vérité n'est plus ce que l'on observe, c'est ce qui est écrit dans certains bouquins, à condition de savoir les lire entre les lignes, et cette démarche s'étend à tous les domaines de la connaissance.

En conséquence, alors que la chimie antique, et tout particulièrement celle des Egyptiens, se fondait sur l'observation, l'empirisme, le lent perfectionnement des pratiques, la chimie médiévale, ou si l'on préfère l'alchimie, lui tourne en grande partie le dos. Pénétrée de toutes parts par l'atmosphère religieuse de son époque, sa doctrine acquiert des marques singulières :

- La création de Dieu étant "une", rien de fondamental ne distingue le monde minéral du monde vivant. Les corps chimiques s'aiment ou se haïssent, ont un sexe, s'accouplent, ont des enfants.
- Issues de la religion, les idées de pureté, d'impureté⁹¹, de rédemption, envahissent la science. Ainsi les métaux peuvent être plus ou moins purs, le plus parfait à cet égard étant l'or. Mais la volonté de Dieu peut-elle être de laisser à jamais sa création dans l'impureté ? En conséquence, la théorie ancienne de la transmutation prend une vigueur toute nouvelle, se voit justifiée au point de devenir une doctrine centrale et non plus secondaire, telle qu'elle l'était du temps de Gêber par exemple.
- A l'image de la théologie, l'alchimie prétend se créer elle aussi ses "textes sacrés", en l'espèce les ouvrages des maîtres d'autrefois, promus au rang d'oracles, et qu'il s'agit d'interpréter compte tenu de leur style souvent peu transparent. La pratique expérimentale apparaît dès lors comme un outil d'interprétation, jouant en quelque sorte pour la chimie le rôle de la grammaire pour la théologie.
- Comme devant la volonté de Dieu tout s'incline et tout s'accorde, il n'est pas question que la Nature s'avise de regimber si peu que ce soit, principe de Parménide ou pas. Alors, pourquoi se gêner ? Les résultats revendiqués relèvent carrément du merveilleux ou du miracle : guérir toutes les maladies, procurer une jeunesse éternelle, transformer tout en n'importe quoi et, d'une façon générale, expliquer la place et la fin de toute chose dans l'univers.

⁹¹ La chimie moderne utilise aussi la notion de pureté, mais celle-ci renvoie à un concept de mélange et non de perfection.

- Enfin, à chaque pas, l'alchimie se place sous la sauvegarde de Dieu, des saints et de tous les anges du paradis. Elle en sera bien mal récompensée. Lorsque l'Eglise ne l'accuse pas d'avoir partie liée avec la sorcellerie, elle la soupçonne, sinon d'hérésie, du moins d'une sorte d'exercice illégal de la religion.

3 – LE RETOUR D'ARISTOTE

Un maître n'est pas l'homme qu'on suit entièrement dans tout ce qu'il a dit ; un maître est celui qui nous a appris quelque chose d'essentiel, et qui est notre éternel créancier.

Robert Brasillach

Le mérite éclatant d'avoir fait redécouvrir Aristote doit être porté au crédit d'Averroès (1126 – 1198), le plus grand philosophe arabe du 12^{ème} siècle. Dans ses *Commentaires*, non seulement il fait un éloge appuyé du philosophe grec et de son rationalisme, pour lui irréfutable, mais encore il indique que ses propositions ne sont pas en contradiction avec la religion (en l'occurrence l'Islam) car "le vrai ne peut contredire le vrai". Cette attitude lui vaudra quelques accrochages assez sévères avec les théologiens de Mahomet, dont on peut en définitive se réjouir car ils contribuèrent à la réputation d'Averroès et, par ricochet, à celle d'Aristote.

En France, un siècle plus tard, c'est Thomas d'Aquin (1225 – 1274) qui reprend la défense et l'illustration de l'aristotélisme, qu'il tente de concilier avec les dogmes de la religion catholique, suivant en cela une démarche proche de celle d'Averroès. Là encore, les réactions furent vives, d'autant plus que le "thomisme" suscita rapidement un intérêt considérable dans tous les milieux intellectuels.

A ce stade, il faut se souvenir que les "savants" médiévaux sont des maniaques de l'interprétation des textes (nous dirions aujourd'hui des pinaillards⁹²), et l'on a vu pourquoi au chapitre précédent. On peut donc leur faire confiance pour "décortiquer" Aristote et en tirer toute la substantifique moelle. Ils mettent à nu le caractère empirique et déductif de la démarche du philosophe, lequel, à l'encontre de Platon, ne prétend pas découvrir l'essence des phénomènes mais leurs lois. En quelque sorte, tandis que Platon cherchait le pourquoi, Aristote s'interrogeait sur le comment.

C'est ainsi que vers 1275, les thomistes, allant jusqu'au bout de leurs investigations aristotéliennes, commencent à codifier les moyens de découvrir les lois de la Nature, aboutissant de fait à la méthode expérimentale.

L'Eglise est exaspérée. En 1277, trois ans seulement après la mort de Thomas d'Aquin, les théologiens de Paris, sous le pontificat de Jean XXI, publient un syllabus dans lequel sont réfutées et condamnées 219 thèses thomistes ou averroïstes. La brutalité de la réaction trahit l'ampleur de la diffusion des idées d'Aristote, à telle enseigne qu'un chimiste et historien des sciences, Pierre Duhem, estimera que de cette année (1277) date l'éclosion de la science moderne. Par ailleurs, on ne peut qu'être étonné de voir cette condamnation frapper les idées d'un homme que l'Eglise canonisera 46 ans plus tard !

⁹² Montaigne a plaisamment épinglé cette sorte d'érudits : « Cettui-ci, tout pituieux, chassieux, et crasseux, que tu vois sortir après minuit d'une étude, penses-tu qu'il cherche parmi les livres comme il se rendra plus honteux de bien, plus content et plus sage ? Nulles nouvelles. Il y mourra, ou il apprendra à la postérité la mesure des vers de Plaute et la vraie orthographe d'un mot latin. »

Toutefois, si les premiers signes de la rationalisation du savoir émergent, en occident, à la fin du 13^{ème} siècle, il faut se garder de croire qu'une hirondelle fait le printemps. En fait l'évolution vers la modernité va se montrer extrêmement lente, et ce n'est qu'au début du 17^{ème} siècle que l'on peut parler véritablement de science moderne avec des hommes comme Galilée et Newton.

La chimie, compte tenu de sa complexité, de ses recettes déjà anciennes et de l'emprise qu'elle subit de la part de l'alchimie, a suivi le mouvement avec un cran de retard, et ce n'est que dans le courant du 17^{ème} siècle que l'on voit se réaliser quelques unes des étapes qui vont lui permettre d'évoluer vers la doctrine rationnelle établie par Lavoisier. En voici quelques exemples :

- L'abandon des a priori au profit de l'observation, ce que Paracelse a si bien résumé avec sa formule : « Pas de certitude sans évidence. » En conséquence, le chimiste passe moins de temps penché sur ses grimoires que devant ses appareils de laboratoire.
- La relance du débat sur la constitution de la matière : pour les éléments, on passe d'une conception purement théorique à une définition fondée sur l'expérience (Boyle, Lémery), tandis que les théories corpusculaires s'imposent (Newton, Descartes).
- Le discrédit croissant qui touche la croyance en la transmutation, non seulement pour des raisons de contradiction avec l'expérience, mais aussi pour des considérations plus pratiques : le fer, fait-on observer, est plus utile que l'or ; pourquoi devrait-on le considérer comme impur ?
- Un effort de classification rationnelle des composés, en relation avec leurs propriétés chimiques, qui évoluera plus tard vers des notions telles que la fonction chimique ou la nomenclature.
- L'observation précise de la forme géométrique des cristaux qui annonce la cristallographie.
- La rationalisation des réactions chimiques elles-mêmes qui, peu à peu ne sont plus considérées comme le résultat de mouvements de sympathie ou d'antipathie entre les corps, mais comme celui de forces purement physiques, et même purement mécaniques chez les cartésiens.
- D'une façon générale, la chimie étend son emprise sur certains aspects de la vie sociale, la médecine en particulier, mais aussi la métallurgie, les colorants, les encres, le papier...

4 – AU DELA DES LOIS

Le but d'une science expérimentale est de découvrir les lois des phénomènes naturels, non seulement pour les prévoir, mais dans le but de les régler et de s'en rendre maître : telles sont la physique et la chimie.

Claude Bernard

Un des traits les plus intéressants de la doctrine d'Aristote, repris par ses commentateurs, concerne le déterminisme rationnel qu'il reconnaît aux phénomènes de la Nature. C'est d'ailleurs l'un des points qui sera le plus sévèrement condamné par le syllabus de 1277, avec l'éternité du monde (qui, en fait, nie la création) et la primauté de la raison (qui, en fait, marginalise la révélation). Ainsi, en faisant appel à ce déterminisme, il n'est plus indispensable de connaître l'essence des phénomènes, leur raison d'être, mais seulement d'élucider les lois auxquelles ils obéissent. Cette méthodologie s'avère extrêmement féconde dans la mesure où elle permet de s'affranchir temporairement de la redoutable question du "pourquoi", souvent très ambitieuse, parfois même hors d'atteinte, et qui de ce fait entrave les progrès de la recherche.

Dire que la société du début du 17^{ème} siècle, dans son ensemble, encourage l'évolution de la science vers un déterminisme pur et dur serait sans doute très exagéré. Descartes, par exemple, considéré comme le symbole scandaleux du rationalisme, est obligé de s'exiler de France vers la

Hollande, alors le pays le plus tolérant d'Europe. Toutefois la pression sociale se fait moins rigoureuse sur les scientifiques :

- Les pouvoirs royaux, animés par la volonté croissante d'organiser la société à leur profit, tendent à se dégager de l'emprise du clergé et à promouvoir leurs propres textes, introduisant de fait une régulation normative et rationnelle des rapports entre les individus. Insensiblement, on glisse d'une notion de "bon plaisir" vers une notion de "raison" d'Etat, beaucoup plus favorable à la science.
- De plus en plus de personnes, issues en majorité de la bourgeoisie influente, se dispensent de toute activité productrice pour se consacrer à la recherche du savoir, scientifique en particulier.
- On parle moins des philosophes au sens général. Une certaine spécialisation des domaines d'activité tend à s'établir, par exemple : mathématiciens, astronomes, mécaniciens, chimistes, médecins...
- Enfin, au sein même de certaines disciplines, commence à se dessiner une différenciation entre les théoriciens et les expérimentateurs (ou observateurs)⁹³.

L'astronomie et la mécanique sont les premières à bénéficier du nouveau climat. Les phénomènes naturels sont maintenant décrits sous forme de lois qu'il faut entendre comme des relations mathématiques. On pense, bien sûr, aux forces d'attraction de Newton ($F = m_1 m_2 d^{-2}$), mais aussi à la formule fondamentale de la mécanique ($F = m \cdot \gamma$) ; certaines notions, restées nébuleuses pendant des siècles, comme la vitesse et l'accélération, s'en trouvent précisées : $v = dl/dt$ et $\gamma = dv/dt$ (Pierre Varignon, 1698). Certes, le savant demeure devant un monde incompris, mais nullement désordonné.

Et la chimie ? Elle aspire à rejoindre la nouvelle démarche, mais par rapport aux données éparées de la mécanique du point, elle se trouve comme empêtrée dans la complexité des phénomènes qu'elle étudie, ce que Duhem appellera "l'effroyable dédale des faits chimiques". On peut saluer au passage les efforts héroïques d'hommes comme Nicolas Lémery qui, en se plaçant sous la bannière du rationalisme, et plus particulièrement sous celle de Descartes, tenteront de faire de la chimie une sorte de branche de la mécanique. Toutefois leurs tentatives resteront sans lendemain car elles ne déboucheront sur aucune loi mathématique exploitable.

Parmi tous les progrès que l'on doit à Lavoisier, il conviendrait peut-être d'insister sur celui-ci : il a mathématisé la chimie, il l'a consacrée comme science exacte en y introduisant le signe = (égal) :

$$\text{masse des réactifs disparus} = \text{masse des produits formés}$$

S'agit-il d'une relation singulière, relative à tel ou tel type de transformation ? Pas du tout. On ne peut rêver égalité plus générale. Elle est valable partout, toujours, dans toutes les conditions, pour toutes les réactions chimiques. Est-ce une égalité fermée, qui ne comporte pas d'autres conséquences ? Pas du tout. Elle se trouve à l'origine de l'ensemble de la mathématisation de la chimie et il faut en donner quelques bribes d'exemples :

- Pour les réactions ioniques, on peut écrire : somme algébrique des charges des ions disparus = somme algébrique des charges des ions formés.

⁹³ En astronomie, l'exemple le plus connu est celui de Kepler et de Tycho Brahe

- Pour chaque élément particulier (**a**) on peut écrire : somme des atomes **a** présents dans les réactifs transformés = somme des atomes **a** présents dans les produits formés. En fait, cette règle commande la stœchiométrie des réactions.
- Toutes les réactions ne sont pas totales, certaines sont équilibrées. Cependant, en s'inspirant de la relation de Lavoisier, il est possible de définir un nouveau paramètre, la constante d'équilibre, faisant intervenir non plus les masses mais les concentrations des réactifs et des produits.
- Elle justifie la règle de base de tous les réacteurs chimiques : tout ce qui entre égale tout ce qui sort plus tout ce qui s'accumule (en masse évidemment).

Ainsi, la connaissance des lois qui gouvernent les réactions chimiques permettent-elles de développer les connaissances dans deux directions que l'on pourrait presque considérer comme opposées :

- Sur le plan pratique, la découverte ou la maîtrise de transformations, en s'appuyant sur le caractère prédictif de ces lois. Il s'agit d'une démarche déductive.
- Sur le plan théorique, l'émission d'hypothèses concernant la raison ultime des phénomènes, en s'inspirant souvent de problèmes déjà résolus et faisant intervenir des lois similaires. Il s'agit d'une démarche inductive.



En fait le système est "ouvert" puisque les théories permettent de formuler des hypothèses, lesquelles suscitent à leur tour de nouvelles expériences, et ainsi de suite.

De proche en proche, il est possible d'attendre à un tel niveau de généralisation que certains principes intangibles finissent par englober tous les domaines des sciences exactes. Par exemple :

- Les forces tendent spontanément à produire un travail maximum.
- Dans un système isolé, l'entropie ne peut que croître.
- Si l'on fait varier l'un des facteurs d'un équilibre, cet équilibre se déplace dans le sens qui tend à s'opposer à la variation de ce facteur (Le Châtelier) ; règle que l'on peut encore généraliser par : "tout système évolue de façon à échapper aux contraintes qu'on lui impose".

En définitive, les doctrines fondamentales sur lesquelles repose désormais l'édifice de la science semblent (mais semblent seulement) si éloignées des raisons factuelles qui les justifient que certains partisans extrémistes du "tout culturel" en sont venus à considérer celle-ci comme une nouvelle mystique. Doucement, tout de même : c'est aller peut-être un peu vite en besogne. Contrairement aux croyances irrationnelles, la science tient un discours cohérent avec lui-même et avec les faits ; c'est en tout cas son idéal. S'ils veulent aller au bout de leur logique, les théoriciens du mysticisme de la science doivent déclarer haut et fort qu'un discours vrai peut être en contradiction avec lui-même et/ou avec les faits. Attendons.

TABLE

Le roman de l'atome (1700 – 1860)	2
A l'aube de la chimie	15
Les premiers pas de la chimie nucléaire.....	30
Les débuts obscurs du gaz d'éclairage.....	39
Les jours flamboyants du phlogistique	47
Du radical à la valence.....	54
La gloire du grand Lémery.....	63
Du calorique à l'entropie.....	69
Leblanc et la soude artificielle.....	78
Les métaux bousculent l'art de guérir.....	85
Lorsque confluaient les feux catalans	92
Ils ont inventé la poudre.....	100
La longue agonie de la force vitale.....	109
Les bonnes questions de Boerhaave	117
Newton, chimie et alchimie.....	126
Gayton de Morveau : chimie et révolution	133
Le socle culturel des doctrines chimiques	144